This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

**Usage guidelines**

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

**About Google Book Search**

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

**Über dieses Buch**

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

**Nutzungsrichtlinien**

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

**Über Google Buchsuche**

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

UC-NRLF
$B 278 111

IN MEMORIAM
Eugene W.Hilgard

# EINLEITUNG

IN DIE

# MODERNE CHEMIE.

# EINLEITUNG

IN DIE

# MODERNE CHEMIE.

NACH EINER

REIHE VON VORTRÄGEN

GEHALTEN IN DEM

ROYAL COLLEGE OF CHEMISTRY ZU LONDON

VON

AUG. WILH. HOFMANN,
Professor der Chemie an der Universität Berlin.

ZWEITE AUFLAGE.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1866.

QD30
H5

UNIV. OF
CALIFORNIA

SEINEM FREUNDE

GUSTAV MAGNUS

WIDMET DIESE VORTRÄGE

DER

VERFASSER.

415387

# VORREDE.

Das Büchlein, welches diese Vorrede in die Welt einführen soll, bedarf nur weniger Worte mit auf den Weg.

Als der Verfasser im verflossenen Frühling aus langjähriger Wirksamkeit in London ausschied, um auf der Berliner Hochschule einen Lehrstuhl der Chemie zu übernehmen, wurde ihm von seinen Schülern der Wunsch ausgesprochen, er möge den Cyclus von Vorlesungen über Experimentalchemie, welchen er seit geraumer Zeit für die Eleven der Englischen Bergschule in dem *Royal College of Chemistry* alljährlich gehalten hatte, in ihrer letzten Form veröffentlichen. Diesem Wunsche seinem ganzen Umfange nach zu entsprechen, haben die Verhältnisse nicht gestattet. Neue Lebensaufgaben waren mittlerweile an den Verfasser herangetreten, welche alle seine Kräfte in Anspruch nahmen und ein gleichzeitiges weitschichtiges Unternehmen wie die Redaction einer aus-

gedehnten Reihe von Vorlesungen ausser Frage stellten. Unter diesen Umständen sah sich derselbe veranlasst, nur das Manuscript der zwölf ersten Vorlesungen, welche als Einleitung in das Studium der Chemie gelten konnten, für den Druck umzugestalten, eine Arbeit, welche durch die werthvolle Mitwirkung seines Freundes, des Herrn F. O. Ward, wesentlich erleichtert und abgekürzt worden ist.

So entstand ein kleines, unter dem Titel: *Introduction to Modern Chemistry, Experimental and Theoretic* zu Ende vorigen Sommers in London erschienenes Buch, welches nunmehr auch ein deutsches Gewand angenommen hat.

Bei der Veröffentlichung dieser deutschen Ausgabe hat der Verfasser zunächst seine eigenen Zuhörer an der Berliner Universität im Auge gehabt.

Die gewaltige Umwälzung, welche die chemischen Anschauungen während der letzten Decennien erlitten haben, ist eine vollendete Thatsache; allein dieser von Allen anerkannten Thatsache wird im Interesse des Unterrichts bis jetzt nur von Wenigen und in sehr beschränktem Maasse Rechnung getragen. Die Literatur des Lernenden, zumal in Deutschland, ist von diesem Umschwunge der Dinge bis jetzt nur gelinde berührt worden, und der Lehrer, welcher den neueren Ansichten und der sie wiedergebenden Ausdrucksweise in seinen Vorlesungen gerecht werden will, findet sich oft in grosser Verlegenheit, wenn er nach allen Seiten hin mit der traditionellen Darstellung chemischer Vorgänge im Widerspruche

erscheint. Sollte die deutsche Ausgabe dieser „Einleitung", in welcher der Verfasser die experimentalen Grundlagen der gegenwärtigen chemischen Anschauungen darzulegen versucht hat, seinen Schülern einigen Nutzen gewähren, so ist der unmittelbare Zweck derselben reichlich erfüllt. Vielleicht ist aber auch in weiteren Kreisen dem Einen oder dem Andern mit dem Büchlein gedient.

Schliesslich bemerkt der Verfasser, dass er, um den Vorlesungen das Gepräge der Bedingungen zu bewahren, unter denen sie entstanden sind, anfangs nur eine deutsche Uebersetzung derselben beabsichtigte. So ist denn, zumal in der ersten Hälfte, Manches stehen geblieben, das in einer deutschen Bearbeitung hätte wegfallen können. In den späteren Theilen ist er aber seinem ursprünglichen Plane mehr und mehr untreu geworden, und die letzten drei Vorlesungen stimmen nur noch in der allgemeinen Anlage mit der englischen Ausgabe überein.

Berlin, 1. Februar 1866.

AUG. WILH. HOFMANN.

# VORWORT ZUR ZWEITEN AUFLAGE.

Diese neue Auflage könnte als ein unveränderter Abdruck des kleinen Werkes gelten, wenn nicht manche Unebenheiten, welche dem Verfasser von befreundeter Hand in dem ersten Abdruck angedeutet worden sind, verschwunden wären. Einigen Verbesserungen in Wahl und Handhabung der Apparate, welche sich bei wiederholter Anstellung der in den ersten Vorträgen beschriebenen Versuche ergeben haben, ist in der neuen Auflage gleichfalls Rechnung getragen worden. Im Uebrigen ist das Büchlein unverändert geblieben.

Berlin, 1. April 1866.

A. W. H.

# INHALT.

## I.

Seite

Wasser — seine Zersetzung durch Kalium und Natrium — das entwickelte Gas, Wasserstoff. — Haupteigenschaften des Wasserstoffs — sein Volumgewicht. — Weitere Wasserstoffquellen. Salzsäure und Ammoniak — in Wasser gelöst — als Gas entwickelt. — Trocknen der Gase. — Haupteigenschaften der Salzsäure und des Ammoniaks. Zersetzung derselben durch Kalium und Natrium. — Absonderung des Wasserstoffs. Processe und Apparate. — Gewöhnliche Darstellung des Wasserstoffs . . . . . 1

## II.

Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Salzsäure, das Wasser, das Ammoniak. — Elektrolyse der Salzsäure. — Entwicklung einer Mischung von Wasserstoff und Chlor. — Absonderung des Chlors aus dieser Mischung. — Haupteigenschaften des Chlors. — Rückbildung der Salzsäure durch Synthese aus Wasserstoff und Chlor, woher der Name Chlorwasserstoffsäure. — Elektrolyse des Wassers. — Entwicklung einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff. — Absonderung des Sauerstoffs aus dieser Mischung. — Haupteigenschaften des Sauerstoffs. — Ausscheidung des Sauerstoffs aus dem Wasser durch Chlor. — Synthetische Rückbildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff. — Elektrolyse des Ammoniaks. — Entwicklung einer Mischung von Wasserstoff und Stickstoff.

Seite

— Absonderung des Stickstoffs aus dieser Mischung. — Haupteigenschaften des Stickstoffs. — Ausscheidung des Stickstoffs aus dem Ammoniak durch Chlor. — Directe Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen bis jetzt unausführbar. — Beweise für die Zusammensetzung des Ammoniaks. — Einfache und zusammengesetzte Stoffe. — Tabelle der Elemente . . . . . 16

III.

Zusammengesetzte Körper. — Volumverhältniss und Verdichtung der Bestandtheile in denselben, veranschaulicht durch die volumetrische Analyse der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks. Chemische Verbindung im Gegensatze zu mechanischer Mischung. Unterscheidende Kennzeichen derselben durch Versuche nachgewiesen. Mischung und Verbindung der elementaren Bestandtheile der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers. Constanz der chemischen Zusammensetzung. Verschiedenheit der Eigenschaften einer chemischen Verbindung von den Eigenschaften ihrer Bestandtheile . . . . . 43

IV.

Chemische Symbole. — Wesen und Bedeutung derselben. — Graphische Symbole, buchstaben- und zahlenführende. — Zusammenstellung derselben in Gleichungen. Daraus abgeleitete Formeln. — Uebersicht der in chemischen Formeln enthaltenen Erfahrungen. — Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Ammoniak als Typen chemischer Verbindungen. — Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure. Ihre Ableitung von dem Chlorwasserstoffsäure-Typus. — Gewichtsanalyse und Volumgewichte dieser Verbindungen. — Volumgewichte des Brom- und Jodgases. — Schwefel- und Selenwasserstoff; ihre Ableitung vom Wasser-Typus. — Gewichtsanalyse und Volumgewichte dieser Verbindungen. — Volumgewichte des Schwefel- und Selengases . . 74

V.

Chemische Symbole (Fortsetzung). — Phosphorwasserstoff. — Arsenwasserstoff. — Construction dieser Verbindungen nach dem Ammoniaktypus. — Gewichtsanalyse des Phosphor- und Arsenwasserstoffs. — Ihre Volumgewichte. — Ausnahmsweise Volumgewichte des Phosphorgases und des Arsengases. — Ver-

Seite

bindungsgewichte des Phosphors und Arsens. — Weitere Entwicklung der chemischen Formelsprache. — Chemische Formeln als Mittel der Classification. Veranschaulichung chemischer Vorgänge durch Formeln. — Chemische Gleichungen. — Uebersetzung chemischer Formeln in Gewichte und Volume. — Gewichtsanalyse der Chloride, Oxide und Nitride des Natriums und Kaliums. — Verbindungsgewichte des Natriums und Kaliums . . . . . 88

## VI.

Viertes Glied in der Reihe typischer Wasserstoffverbindungen. — Grubengas oder leichter Kohlenwasserstoff. — Gründe für gesonderte Betrachtung. — Vorkommen in Sümpfen — in Kohlengruben — im Leuchtgas. — Darstellung. — Charakteristische Eigenschaften. — Qualitative Analyse. — Ausscheidung des Kohlenstoffs aus dem Grubengas mittelst Chlor. — Zersetzung des Grubengases durch die Wärme. — Quantitative Analyse desselben. — Seine Synthese bis jetzt nicht direct ausführbar. — Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs. — Analyse des Grubengases. — Siliciumwasserstoffgas. — Wahrscheinliche Construction desselben nach dem Grubengastypus. — Titan und Zinn dem Kohlenstoff analoge Elemente . . . . . 107

## VII.

Verhalten des Stickstoffs zu dem Sauerstoff. — Salpetersäure — Anhydrid — ihre Zusammensetzung — ihre Zersetzung — durch die Wärme — durch Metalle — durch Zinn, unter Bildung von Untersalpetersäure — durch Silber, unter Bildung von salpetriger Säure — durch Kupfer, unter Bildung von Stickstoffoxid — durch Zink, unter Bildung von Stickstoffoxidul. — Charaktere dieser Producte — ob chemische Verbindungen, ob mechanische Mischungen. — Erweiterung des Begriffes der chemischen Verbindung. — Vereinigung zweier Elemente in verschiedenen Verhältnissen — Gesetz der multiplen Proportionen. Verhältnisse der Volume fertiger Verbindungen zu den Volumen ihrer Bestandtheile . . . . . 121

## VIII.

Uebergang von abstracten zu concreten Volumen und Gewichten. — Nothwendigkeit der Wahl eines Maass- und Gewichtssystems

Seite

für die Einheit der auszudrückenden concreten Werthe. — Schwierigkeit dieser Wahl wegen Mangels eines allgemein angenommenen Maass- und Gewichtssystems. — Hemmniss für den Fortschritt der Wissenschaft im Allgemeinen wegen dieses Mangels. — Das metrische System. — Gründe für dessen Annahme. — Darlegung seiner Ableitung und seines Nomenclatur-Princips. — Vergleichung mit dem preussischen und englischen Maasse. — Wasserstoff-Litergewicht oder Krith. — Die Gasvolumgewichte der Elemente und ihrer Verbindungen, in Krithen gelesen, drücken die absoluten Gewichte von 1 Liter Gas bei $0^0$ C. und $0^m,76$ Druck aus . . . . . 132

## IX.

Philosophische Auffassung chemischer Erscheinungen. — Hypothesen. — Theorien. — Natur der Materie. — Starrer, flüssiger und gasförmiger Zustand der Materie. — Molare und moleculare Thätigkeiten derselben. — Molecule. — Anziehung und Abstossung derselben. — Natur der Gase. — Elasticität derselben. — Latente Wärme derselben. — Natur der Wärme. — Moleculare Wirkungssphären. — Einfluss des Druckes und der Temperatur auf Gase. — Gleichheit des Verhaltens aller Gase unter dem Einflusse gleicher Veränderungen des Druckes und der Temperatur. — Structur der Molecule. — Spaltung der Molecule in Atome. — Letzte Gränze der Theilbarkeit der Materie. — Warum man die unbegränzte Theilbarkeit der Materie nicht annimmt. — Elementare Molecule, zweiatomige, vieratomige. — Ihre Formulirung. — Atomistische und moleculare Schreibweise. — Letztere veranschaulicht in den Formeln der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. — Vergleichung der Vortheile der atomistischen und der molecularen Schreibweise 151

## X.

Weitere Betrachtungen über die atomistische Construction der Molecule der typischen Wasserstoffverbindungen. — Unterscheidung zweier Reihen von Minimalgewichten der Elemente. — Moleculbildende Minimalgewichte oder Atomgewichte, atombindende Minimalgewichte oder Aequivalentgewichte. — Die ungleiche Bindekraft, die ungleiche Werthigkeit (Quantivalenz) der Elementaratome gemessen durch die Zahl der Wasserstoffatome, welche sie fixiren. — Werthigkeits- oder Quantivalenz-

Seite

coefficienten. — Einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige, vierwerthige Elementaratome. — Werthigkeit der Atome der typischen Elemente und ihrer Analogen in tabellarischer Uebersicht. — Grundlage einer natürlichen Classification der Elemente. — Die ungleiche Werthigkeit der Elementaratome an Beispielen versinnlicht. — Bildung der typischen Wasserstoffverbindungen. — Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, des Wassers, des Ammoniaks, des Grubengases durch Chlor. — Zersetzung der Jodwasserstoffsäure einerseits durch Chlor, andererseits durch Sauerstoff. — Uebergang einer Verbindung in eine andere durch Eintreten eines Atomes, je nach seiner Werthigkeit, an die Stelle eines anderen oder mehrerer anderer Atome. Die Volumveränderungen, welche bei diesem Uebergange stattfinden, veranschaulicht durch Vergleichung der Volume Chlorwasserstoffsäure, Wassergas, Ammoniak und Grubengas, welche aus einem gegebenen Volum Wasserstoff entstehen. — Verbinden sich die Elemente nur in den durch die Werthigkeit ihrer Atome angedeuteten Verhältnissen? — Betrachtung der Stickstoff-Sauerstoffreihe im Sinne dieser Frage. — Gesättigte und ungesättigte Verbindungen . . . . . 181

## XI.

Werden die an 13 Elementen erkannten Verbindungsgesetze auch an den übrigen 50 Elementen wahrgenommen? — Methode, die Atomgewichte von Elementen zu bestimmen, welche feuerbeständig sind und keine Wasserstoffverbindungen bilden. — Anwendung flüchtiger Chlorverbindungen für diesen Zweck. — Betrachtung der Chlorverbindungen des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs, des Jods, Schwefels, Phosphors und Siliciums. — Anwendung flüchtiger Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen für die Atomgewichtsbestimmung. — Aussicht für die Bestätigung der durch einfache Gewichtsanalyse ermittelten Atomgewichte des Natriums und Kaliums. — Ermittelung der Atomgewichte des Quecksilbers, Wismuths und Zinns aus der Gewichtsanalyse und der Gasvolumgewichtsbestimmung ihrer Chloride. — Gasvolumgewicht und Moleculargewicht des Quecksilbers. — Uebereinstimmung von Atom- und Moleculargewicht beim Quecksilber; ebenso beim Cadmium. — Vergleichung der atomistischen Structur der Molecule des Wasserstoffs, Chlors, Phosphors, Arsens,

Seite

Quecksilbers und Cadmiums. — Einatomige, zweiatomige und vieratomige Molecule. — Unsicherheit der Atomgewichtsbestimmung auf chemischem Wege. — Physikalische Hülfsmittel der Atomgewichtsbestimmung. — Ermittelung der specifischen Wärme. — Krystallographische Betrachtungen. — Isomorphismus. — Tabelle der Atomgewichte der Elemente. — Tabelle der Atom-, Volum- und Moleculargewichte der im gasförmigen Zustande erforschten Elemente . . . . . 201

## XII.

Verbindungen höherer Ordnung, ternäre, quaternäre etc. Verbindungen.— Die Bedingungen, unter denen sich Verbindungen höherer Ordnung bilden, sind dieselben wie diejenigen, welche die Bildung binärer Verbindungen vermitteln. — Verminderung der Flüchtigkeit in Verbindungen höherer Ordnung. — Ihre Zersetzbarkeit wenn flüchtig. — Beispiele ternärer Verbindungen. — Chlorwasserstoffsaures Ammoniak. — Seine Entstehung durch Einigung der Molecule zweier binärer Gase. — Sein neutraler salzartiger Charakter. — Dissociation seines Dampfes. — Ternäre Verbindungen, welche bei der fortschreitenden Entwasserstoffung des Wassers und des Ammoniaks durch die Einwirkung des Natriums gebildet werden. — Ersatz der Wasserstoffatome durch Natriumatome in diesen Reactionen. — Natriumderivat des Grubengases. — Substitutionsprincip. — Bildung von Substitutionsproducten aus dem Wasser, dem Ammoniak und dem Grubengase durch die Aufnahme des Chlors in die Molecule dieser Verbindungen unter gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff. — Uebertragung der Structur der Mutterverbindung auf die durch Substitution aus ihr entstehenden Abkömmlinge. — Verwandlung binärer in ternäre Verbindungen durch Hinzutreten von Elementen ohne Substitution. — Beispiele dieser Bildungsweise in der Chlorwasserstoffgruppe, Oxide des Chlorwasserstoffs; — in der Wassergruppe, Oxide des Schwefelwasserstoffs; — in der Ammoniakgruppe, Oxide des Phosphorwasserstoffs; — in der Grubengasgruppe, Methylalkohol. — Seine Wichtigkeit als Uebergangsglied. — Rückblick . . . . . 226

# EINLEITUNG IN DIE MODERNE CHEMIE.

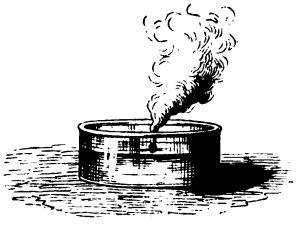
## I.

**Wasser — seine Zersetzung durch Kalium und Natrium — das entwickelte Gas, Wasserstoff. — Haupteigenschaften des Wasserstoffs — sein Volumgewicht. — Weitere Wasserstoffquellen. — Salzsäure und Ammoniak — in Wasser gelöst — als Gas entwickelt. — Trocknen der Gase. — Haupteigenschaften der Salzsäure und des Ammoniaks. Zersetzung derselben durch Kalium und Natrium. — Absonderung des Wasserstoffs. Processe und Apparate. — Gewöhnliche Darstellung des Wasserstoffs.**

Es ist eine allbekannte Thatsache, dass sich das Wasser mit vielen Metallen in Berührung bringen lässt, ohne irgend welche bemerkbare Veränderung zu erleiden. Gold und Silber üben nicht die geringste Wirkung auf dasselbe aus; selbst Kupfer, Eisen, Zink und Zinn können bei gewöhnlicher Temperatur geraume Zeit in Wasser eingetaucht bleiben, ohne dasselbe zu verändern. Es giebt aber auch Metalle, welche anders wirken.

Durch Mittel, die wir später werden kennen lernen, gelingt es, aus der Holzasche ein eigenthümliches Metall, das Kalium, aus dem Kochsalz ein zweites, das Natrium, darzustellen. Diese beiden Metalle wirken mit der grössten Heftigkeit auf das Wasser ein. Ein Kaliumkügelchen auf Wasser geworfen (Fig. 1), entzündet sich und gleitet, unter Entwickelung intensiv violetten

Fig. 1.



Lichtes und weisser Dämpfe, zischend auf der Wasserfläche umher, bis es in kürzester Frist mit einer gelinden Explosion verschwindet. Natrium verhält sich ähnlich; indessen ist die Wirkung weniger energisch; die umhergleitende Kugel entzündet sich nur, wenn ihre Bewegung irgendwie, z. B. durch auf dem Wasser schwimmendes Fliesspapier gehemmt wird; sie verbrennt alsdann mit intensiv gelbem Lichte. In beiden Fällen nimmt das Wasser einen ätzenden, laugenhaften Geschmack an und erlangt die Fähigkeit, Pflanzenfarben, auf welche reines Wasser keinerlei Wirkung ausübt, in eigenthümlicher Weise zu verändern. Ein Streifen gelben Curcumapapiers bräunt sich beim Eintauchen in Wasser, auf welchem Kalium oder Natrium verbrannt sind; geröthetes Lackmuspapier nimmt eine blaue Farbe an.

Was ist aus dem Kalium und Natrium geworden, welche bei der Berührung mit dem Wasser verzehrt zu werden schienen und in der That aufgehört haben als Metalle wahrnehmbar zu sein? Welche Veränderung hat andererseits das Wasser erlitten, als es gleichzeitig den laugenhaften Geschmack annahm und den eigenthümlichen Einfluss auf Pflanzenfarben gewann, die es vorher unverändert liess?

Diese Fragen, sowie der seltsame Wechsel in den Eigenschaften der Materie, welchen sie betreffen, gehören der Wissenschaft an, die wir mit dem Namen Chemie bezeichnen, einem Worte dunkler Abkunft, das Einige von *Χημία*, einer alten Benennung Aegyptens, herleiten wollen, wo derartige geheimnissvolle Umwandlungsprocesse der Materie zuerst Beachtung gefunden hätten. Für die Erforschung dieser Erscheinungen, denen unsere Vorträge gewidmet sind, bietet sich in der auffallenden Veränderung des Wassers unter dem Einflusse des Kaliums und Natriums ein willkommener Ausgangspunkt und es lohnt sich, diese Veränderung eingehender Prüfung zu unterwerfen.

Zu dem Ende wollen wir einen Glascylinder mit Wasser füllen, die Mündung desselben mit einer Glasplatte bedecken und ihn in einer wassergefüllten Wanne umstürzen (Fig. 2).

Der Cylinder werde alsdann mittelst eines geeigneten Halters in der Weise befestigt, dass sich die Mündung unter dem Spiegel des Wassers befinde, ohne den Boden der Wanne zu berühren; die Wassersäule wird natürlich durch den Luftdruck in dem Cylinder schwebend erhalten. Nunmehr werfen wir eine Natriumkugel auf das Wasser — Kalium liesse sich auch anwenden, allein seiner heftigen Wirkung halber weniger vortheilhaft — fangen dieselbe mittelst eines löffelförmig gebogenen Drahtnetzes, das wir an einem Holzstiele handhaben, und führen sie im Wasser unter die Mündung des umgestürzten Cylinders (Fig. 3). Alsbald entwickeln sich farblose

Fig. 2.

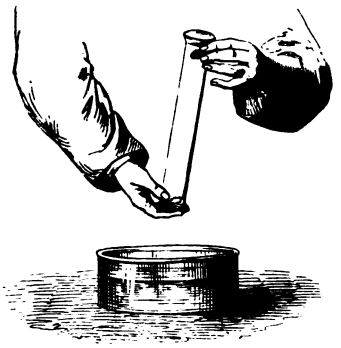
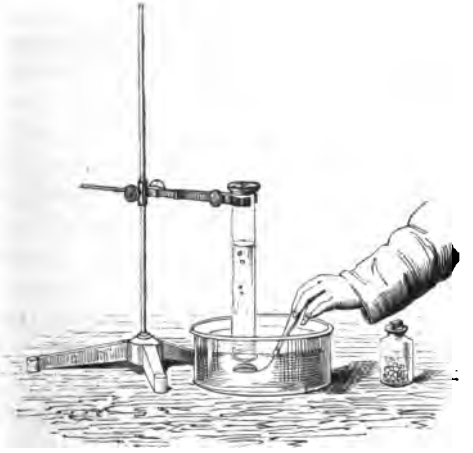


Fig. 3.



Gasblasen, welche, das Wasser verdrängend, in dem Cylinder aufsteigen. Durch drei- bis viermalige Wiederholung dieser

Operation gelingt es, den Cylinder mit Gas zu füllen; es werde nunmehr eine Glasplatte unter die Mündung geschoben und der so geschlossene Cylinder (Fig. 4) aus der Wanne her-

Fig. 4.

vorgehoben und umgedreht. Das auf die angegebene Weise aus dem Wasser abgeschiedene Gas hat man Wasserstoffgas genannt. Es ist farblos, durchsichtig, geruch- und geschmacklos, wie atmosphärische Luft, von letzterer gleichwohl in vielen Hinsichten verschieden. Mit einer Kerzenflamme in Berührung gebracht (Fig. 5), entzündet sich das Wasserstoffgas und verbrennt mit leckender, ruhig in den Cylinder niedersteigender Flamme, welcher jede Leuchtkraft abgeht. Damit der Versuch gelinge, darf die Glasplatte von dem aufrecht stehenden Cylinder erst in demselben Augenblicke abgehoben werden, in dem man seine Mündung der Flamme nähert. Lässt man denselben einige Secunden lang offen stehen, so ist jede Spur des brennbaren Gases verschwunden und der Cylinder enthält nunmehr nur noch atmosphärische Luft. Ganz anders gestaltet sich das Ergebniss des Versuchs, wenn man die Glasplatte von dem mit Wasserstoff gefüllten Cylinder entfernt,

während seine Mündung nach unten gerichtet bleibt. In dieser Stellung können wir ihn zwanzig Minuten und länger belassen, ohne dass das brennbare Gas entwiche, eine Thatsache, von der wir uns durch den einfachen Versuch mit der Kerze leicht überzeugen. Statt das Wasserstoffgas in die Luft entweichen zu lassen, können wir dasselbe in einem Cylinder auffangen, dessen abwärts gerichtete Mündung sich über dem aufsteigenden Gasstrome befindet. Auf diese Weise lässt sich der Wasserstoff **aufwärts**, aus einem Cylinder in einen anderen, umgekehrt darüber gehaltenen **überfüllen** (Fig. 6). Wir schliessen aus der Schnelligkeit, mit welcher das brennbare Gas aus dem oben offenen Gefässe entweicht, dass ein gegebenes Volum Wasserstoffgas leichter ist, als ein gleiches Volum atmosphärischer Luft. Genaue Versuche haben gezeigt, dass die Gewichte gleicher Volume Wasserstoffgas und Luft in dem Verhältnisse von 1 : 14,438 zu einander stehen, dass also die Luft 14,438 (also beinahe $14^1/_2$) mal schwerer ist, als das Wasserstoffgas.

Fig. 5.

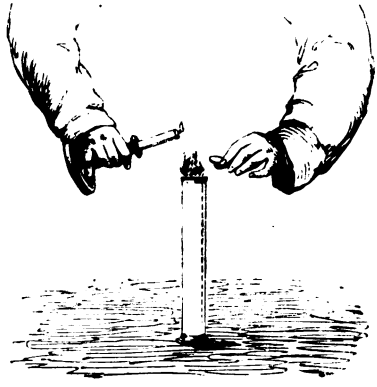


Fig. 6.

Das Abmessen und Wägen gasförmiger Körper erfordert gewisse Vorsichtsmassregeln, welche wir in der Folge näher betrachten wollen; hier werde nur kurz daran erinnert, dass das Volum eines gasförmigen Körpers wesentlich von der Temperatur und dem Drucke bedingt ist, bei welchem es gemessen wird, und dass man daher, um die Gewichte gleicher Volume verschiedener Gase mit einander vergleichen zu können, Sorge tragen muss, diese Gewichte unter denselben Temperatur- und Druckbedingungen zu bestimmen.

Von allen bis jetzt bekannten Gasen ist das Wasserstoffgas das leichteste. Es ist daher zweckmässig, das Gewicht eines gegebenen Volums Wasserstoff als Einheit zu setzen und die Gewichte gleicher Volume anderer Gase auf diese Einheit zu beziehen. Diese Gewichte gleicher Volume gasförmiger Körper unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen nennen wir die Volumgewichte oder öfter noch die specifischen Gewichte derselben. In diesem Sinne sagen wir, das Volumgewicht oder das specifische Gewicht der Luft ist 14,438. Die Dichtigkeiten zweier Gase stehen offenbar im Verhältniss ihrer Volumgewichte; wir drücken daher auch die Dichtigkeit der Luft durch 14,438 aus, wobei wiederum verstanden ist, dass die Dichtigkeit des Wasserstoffs als Einheit gilt.

Das Wasser ist nicht der einzige Körper, aus welchem sich mit Hülfe des Kaliums oder Natriums Wasserstoffgas darstellen lässt. Unter dem Namen Salzsäure und Ammoniak sind seit geraumer Zeit zwei Flüssigkeiten bekannt, welche für die Zwecke der Industrie im Grossen bereitet, weit verbreitete Handelsartikel geworden sind. Lässt man die beiden genannten Metalle auf die Salzsäure oder auf das Ammoniak einwirken, so entwickelt sich ebenfalls Wasserstoffgas.

Die reine Salzsäure ist ein gasförmiger Körper, wie die atmosphärische Luft, wie der Wasserstoff. Die flüssige Salzsäure des Handels ist eine Lösung dieses Gases in Wasser. Erhitzt man starke flüssige Salzsäure in einem Glasballon, so entwickelt

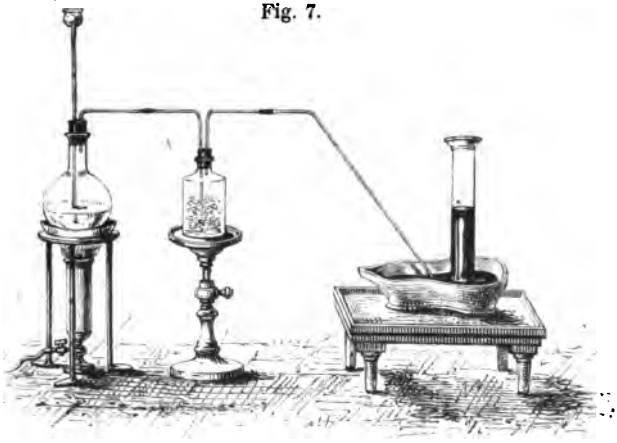
sich die Salzsäure als Gas. Diese Operation wird zweckmässig in einem Glaskolben vorgenommen, dessen Mündung mit einem doppelt-durchbohrten Kork verschlossen ist. In die eine dieser Durchbohrungen ist eine Glasröhre eingepasst, deren unteres Ende in die Flüssigkeit des Kolbens eintaucht, während das obere Ende sich zu einer trichterförmigen Mündung erweitert — daher der Name Trichterröhre —, durch welche die Flüssigkeit eingegossen werden kann. Die andere Durchbohrung trägt eine rechtwinklig-gebogene Glasröhre (Knieröhre), aus welcher das entwickelte Gas entweicht.

Das aus dieser Röhre austretende Salzsäure-Gas ist indessen mit Wasserdämpfen beladen, von denen wir es, um es rein zu erhalten, noch befreien müssen. Zu dem Ende wird es mit einer Substanz in Berührung gebracht, welche die Feuchtigkeit mit der grössten Begierde anzieht. Eine solche Substanz ist das im Handel vorkommende Vitriolöl, von den Chemikern Schwefelsäure genannt. Die Entwässerung erfolgt in einer Flasche, welche gleichfalls mit doppelt-durchbohrtem Kork geschlossen ist; in diesem Korke sitzen zwei Knieröhren, von denen die eine längere bis auf den Boden der Flasche hinabreicht, während die andere unmittelbar unterhalb des Korkes endigt. Die Flasche wird nun mit Bimsteinstücken gefüllt, welche in Schwefelsäure gelegen haben, und die längere Knieröhre durch einen kleinen Kautschukschlauch mit der Knieröhre des Entwicklungskolbens, die kürzere Knieröhre in ähnlicher Weise mit einer für das Aufsammeln von Gasen geeignet gebogenen Glasröhre, mit einer Entbindungsröhre vereinigt. Das sich entwickelnde Gas gelangt auf diese Weise am Fusse der mit Schwefelsäure getränkten Bimsteinsäule in die Trockenflasche, und indem es beim Aufsteigen, in den Zwischenräumen derselben, mit einer ausgedehnten Säureoberfläche in Berührung kommt, wird ihm jede Spur Feuchtigkeit entzogen. In dem oberen Theil der Flasche ist das Gas vollkommen trocken geworden und entweicht in diesem Zustand aus der Entbindungsröhre.

Die reine trockene Salzsäure ist ein farblos durchsichtiges

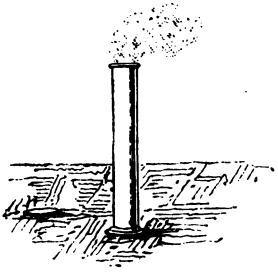
Gas. Wir fangen dasselbe in einem mit Quecksilber gefüllten, in einer Quecksilberwanne umgestürzten Cylinder auf (Fig. 7).

Fig. 7.



Das Salzsäuregas unterscheidet sich leicht vom Wasserstoffgas sowohl, als von der atmosphärischen Luft. Es ist unentzündlich und bildet mit feuchter Luft in Berührung weisse Nebelwolken (Fig. 8). Oeffnet man einen Salzsäuregas enthaltenden Cylinder unter Wasser, so stürzt die Flüssigkeit in das Gas, wie in einen leeren Raum, den Cylinder erfüllend (Fig. 9). Das Salzsäuregas löst sich in dem Wasser und bildet wiederum die flüssige Salzsäure, aus welcher es ursprünglich ausgetrieben worden war. Im gasförmigen Zustande sowohl, als auch in Lösung übt die Salzsäure eine eigenthümliche Wirkung auf gewisse Pflanzenfarben, Lackmus z. B., dessen blaue Farbe unter dem Einflusse der Säure in Roth übergeht. Man stellt den Versuch in der Weise an, dass man einen lackmusgetränkten Papierstreifen mit der Salzsäure in Berührung bringt.

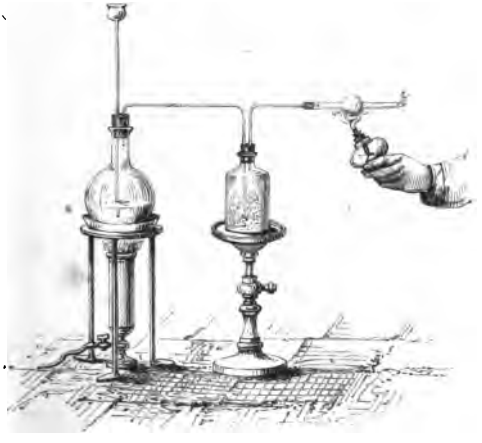
Fig. 8.



Wenn man sich von der Fähigkeit der Salzsäure, durch die Einwirkung des Kaliums oder Natriums Wasserstoffgas zu liefern, überzeugen will, so braucht man nur die Entbindungsröhre von dem Salzsäuregasapparat hinweg zu nehmen und dafür mittelst eines durchbohrten Korks eine Röhre von schwerschmelzbarem Glas anzupassen, deren Ende sich zu einer feinen Oeffnung verjüngt. In der Mitte ist diese Röhre zu einer Kugel ausgeblasen, welche für die Aufnahme des Metalls bestimmt ist. Sobald das Metall — Kalium z. B. — mit dem Salzsäuregas in Berührung kommt, überzieht es sich mit einer weissen Kruste; erhitzt man nunmehr die Kugelröhre gelinde mittelst einer Spirituslampe, so schmilzt das

Fig. 9.

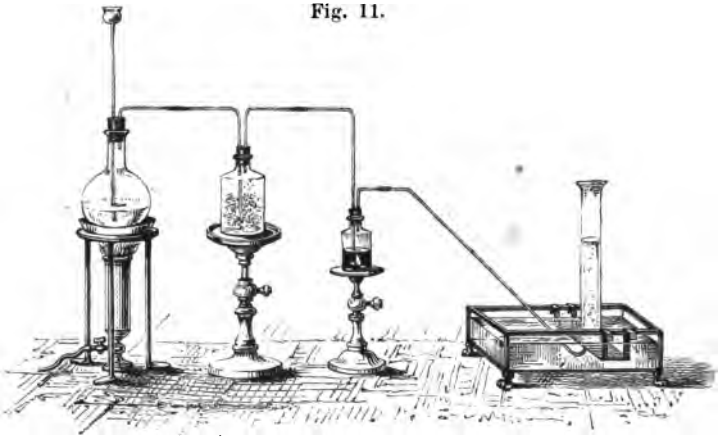
Fig. 10.



Kalium und verbrennt mit violetter Flamme. Gleichzeitig entwickelt sich Wasserstoffgas, welches man an der ausgezogenen Mündung der Röhre entzünden kann (Fig. 10).

Mit Natrium kann man den Versuch ebenfalls anstellen, nur bedarf es alsdann einer viel höheren Temperatur. Der Versuch gestaltet sich aber weit einfacher, wenn man statt des reinen Natriums eine Lösung dieses Metalls in Quecksilber auf das Salzsäuregas einwirken lässt. Man erhält diese Lösung — die Chemiker nennen sie *Natriumamalgam* — indem man die beiden Metalle in einem Porzellanmörser zusammenreibt, wobei sie sich unter starker Erwärmung bisweilen selbst unter Feuererscheinung mit einander vereinigen, oder man erhitzt das Quecksilber gelinde in einer Flasche und trägt das Natrium in kleinen Stücken ein, welche sich unter Erglühen lösen. In grösserem Maassstabe müssen diese Operationen unter einem gut ziehenden Schornsteine ausgeführt werden, durch welchen die der Gesundheit nachtheiligen Quecksilberdämpfe entweichen können. In Folge der starken Vertheilung, in welcher das Natrium in dem Natriumamalgam vorhanden ist, verstärkt sich die an vielen Punkten gleichzeitig eintretende Wechselwirkung zwischen Metall und Gas, und die Zersetzung der Salzsäure geht schon bei ge-

Fig. 11.

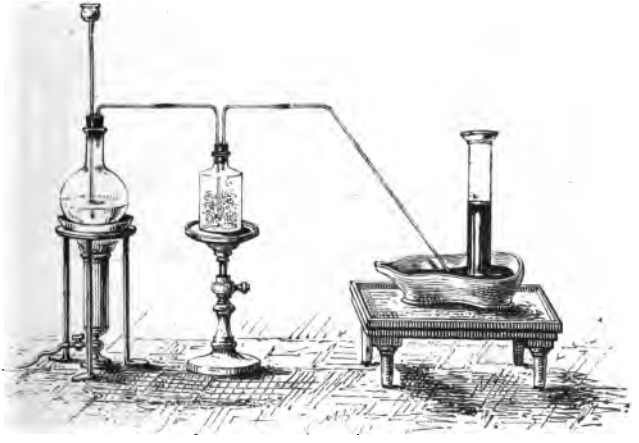


wöhnlicher Temperatur von Statten. Es genügt in der That, statt der im vorigen Versuche angewendeten Kugelröhre eine

mit Natriumamalgam gefüllte Flasche einzuschieben. Das aus dem Metall aufsteigende Gas ist Wasserstoffgas, welches man entweder an der Mündung der Entbindungsröhre anzünden, oder über Wasser auffangen kann (Fig. 11). Wir erkennen es ohne Schwierigkeit an seinen Eigenschaften wieder.

Das reine Ammoniak ist wie die Salzsäure ein gasförmiger Körper; das flüssige Ammoniak des Handels ist die Lösung dieses Gases in Wasser. Schon beim gelinden Erwärmen der Ammoniakflüssigkeit entwickelt sich das Gas in reichlicher Menge und wird sogleich durch seinen stechenden Geruch bemerkbar. Zur Darstellung des Ammoniakgases bedienen wir uns desselben Apparates, der uns das Salzsäuregas geliefert hat; nur füllen wir — aus später zu erläuternden Gründen — die Trockenflasche diesmal nicht mit einer schwefelsäure-getränkten Bimsteinsäule, sondern mit kleinen Stücken gebrannten Kalks, welcher das Wasser ebenfalls mit grosser Begierde anzieht.

Fig. 12.



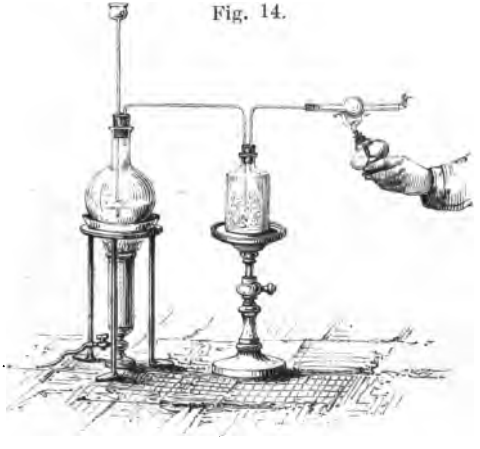
Das aus der Kalkflasche entweichende farblos-durchsichtige Gas ist reines trockenes Ammoniakgas, welches wir, wie

das Salzsäuregas, über Quecksilber auffangen (Fig. 12), da es ebenfalls vom Wasser, und selbst mit noch grösserer Heftigkeit, verschluckt wird (Fig. 13).

Das Ammoniakgas unterscheidet sich von dem Wasserstoffgas dadurch, dass es sich an einer Kerzenflamme nicht entzünden lässt, ferner durch seinen stechenden Geruch und seine Löslichkeit in Wasser; von der atmosphärischen Luft durch die beiden letztgenannten Eigenschaften; von der Salzsäure endlich durch seinen Geruch, durch seine Wirkungslosigkeit auf blaue Pflanzenfarben, und das Nichtauftreten weisser Nebel, wenn es mit der Luft in Berührung kommt. Charakteristisch für das Ammoniak ist noch seine Fähigkeit, als Gas sowohl als in wässeriger Lösung manche rothe Pflanzenfarben zu bläuen. Ein Streifen Lackmuspapier, welcher durch Salzsäuregas roth geworden ist, nimmt in Ammoniak alsbald seine blaue Farbe wieder an.

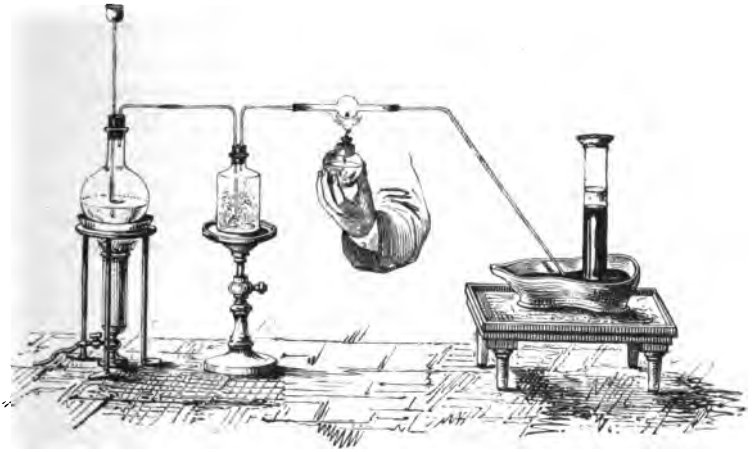
Fig. 13.

Fig. 14.



Die Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf das Ammoniakgas erfolgt in demselben Apparate, den wir für den analogen Versuch mit Salzsäuregas angewendet haben (Fig.14). Das Kalium ist in diesem Falle seiner kräftigeren Wirkung halber vorzuziehen. Sobald das Metall in der Kugel geschmolzen ist, überzieht es sich mit einer braun-grünen Kruste und entwickelt Wasserstoff, welcher, angezündet, an der Mündung der Röhre fortbrennt. Will man das Gas auffangen, so geschieht dies am sichersten, indem man einen Glascylinder zur Hälfte mit Quecksilber füllt, Wasser aufgiesst und denselben in einer Quecksilberwanne umstürzt. Bringt man nun die Entbindungsröhre unter den Cylinder (Fig. 15), so steigt

Fig. 15.



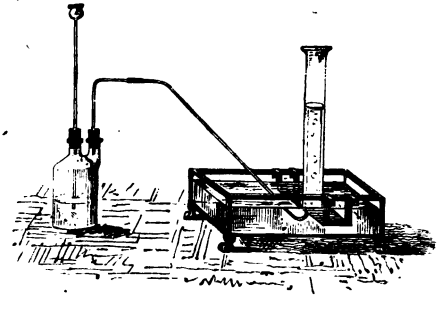
das Gas zuerst durch das Quecksilber und hierauf durch das Wasser, welches kleine Mengen dem Wasserstoffgas noch beigemengten unzersetzten Ammoniakgases auflöst. Liesse man die Entbindungsröhre direct in Wasser tauchen, so könnte das der Zersetzung entgangene Ammoniakgas in Folge seiner grossen Anziehung für das Wasser ein Aufsteigen desselben in die Kugelröhre bewirken, welche das glühende Metall ent-

hält, und eine mit Gefahr verbundene Zertrümmerung des Apparates veranlassen. Diese Gefahr liesse sich auch in der Art beseitigen, dass man zwischen die Kugelröhre und die Entbindungsröhre ein der Trockenflasche ähnliches, Quecksilber und Wasser enthaltendes Gefäss einschöbe. Man könnte alsdann das Gas über Wasser auffangen.

Die betrachteten Methoden der Darstellung des Wasserstoffs — Einwirkung des Kaliums oder Natriums auf die Salzsäure, das Wasser, das Ammoniak — sind weder die einfachsten noch die billigsten, welche wir besitzen; sie beanspruchten unsere Aufmerksamkeit vorwiegend deshalb, weil sie uns wichtige Einblicke in die Natur der Salzsäure, des Wassers und des Ammoniaks gestatteten. Wenn sich der Chemiker grössere Mengen Wasserstoffgas verschaffen will, so bedient er sich anderer Processe. Eine Zinkplatte, welche man in flüssige Salzsäure stellt, veranlasst alsbald die reichliche Entwicklung eines Gases, welches sich an der Mündung des Gefässes entzünden (Fig. 16) und auf diese Weise ohne Schwierigkeit als Wasserstoffgas erkennen lässt. Wirkt das Zink auf die Salzsäure in einer zweihal-

Fig. 16.

Fig. 17.



sigen, mit Trichter- und Entbindungsröhre versehenen Flasche, so lässt sich das Gas über Wasser in Cylindern aufsammeln

(Fig. 17). Auf diese Weise kann man jede beliebige Menge Wasserstoffgas rasch und billig darstellen. Statt der Salzsäure endlich dient häufig, und mit Vortheil, verdünnte Schwefelsäure als Wasserstoffquelle. Alle diese Processe aber, welche wir in der Folge eingehend betrachten wollen, haben im Augenblick für uns nur ein untergeordnetes Interesse.

Für unseren gegenwärtigen Zweck genügt es, durch den Versuch nachgewiesen zu haben, dass man den Wasserstoff aus drei verschiedenen Körpern, der Salzsäure, dem Wasser und dem Ammoniak, erhalten kann, und dass er aus diesen drei Körpern durch die Einwirkung derselben Metalle, des Kaliums oder des Natriums, in Freiheit gesetzt wird.

# II.

**Einwirkung des elektrischen Stromes auf die Salzsäure, das Wasser, das Ammoniak. — Elektrolyse der Salzsäure. — Entwicklung einer Mischung von Wasserstoff und Chlor. — Absonderung des Chlors aus dieser Mischung. — Haupteigenschaften des Chlors. — Rückbildung der Salzsäure aus Wasserstoff und Chlor, woher der Name Chlorwasserstoffsäure. — Analyse und Synthese. — Elektrolyse des Wassers. — Entwicklung einer Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff. — Absonderung des Sauerstoffs aus dieser Mischung. — Haupteigenschaften des Sauerstoffs. — Ausscheidung des Sauerstoffs aus dem Wasser durch das Chlor. — Synthese des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff. — Elektrolyse des Ammoniaks. — Entwicklung einer Mischung von Wasserstoff und Stickstoff. — Absonderung des Stickstoffs aus dieser Mischung. — Haupteigenschaften des Stickstoffs. — Ausscheidung des Stickstoffs aus dem Ammoniak durch das Chlor. — Dierecte Synthese des Ammoniaks aus seinen Elementen bis jetzt unausführbar. — Beweise für die Zusammensetzung des Ammoniaks. — Einfache und zusammengesetzte Stoffe. — Tabelle der Elemente.**

Das Wasserstoffgas, welches wir aus der Salzsäure, dem Wasser und dem Ammoniak bei der Berührung mit gewissen Metallen sich entwickeln sahen, lässt sich aus diesen Körpern auch durch die Einwirkung der Elektricität entbinden.

Unter den bemerkenswerthen Eigenschaften, welche die elektrischen Kräfte charakterisiren, finden wir auch diese, dass sie in den Körpern Veränderungen hervorzurufen im Stande sind, wie wir sie im Eingange dieser Vorträge als chemische bezeichnet haben.

Es liegt ausser dem Bereiche dieser Umrisse, das Wesen der Elektricität näher zu erörtern, noch weniger können wir uns auf die Beschreibung der zur Entwicklung der elektri-

schen Kraft dienenden Apparate einlassen. Der Plan dieser Vorträge erlaubt uns nicht auf Fragen einzugehen, welche ganz eigentlich dem Gebiete der Physik angehören.

In logisch geordneter Reihenfolge sollte das Studium der Physik dem der Chemie vorangehen, und wir dürfen daher eine gewisse Bekanntschaft mit den physikalischen Kräften und ihren Gesetzen voraussetzen. Jedenfalls mag es hier genügen, an einige Ausdrücke zu erinnern, deren Bedeutung uns klar sein muss, wenn nicht der freie Gang unserer Forschung durch weitschweifige Umschreibungen gehemmt werden soll.

Der Apparat, dessen wir uns zur Entwicklung der elektrischen Kraft bedienen wollen, heisst die elektrische Säule oder Batterie. Die Drähte, an denen sich die entwickelte Kraft fortbewegt und zumal die Endpunkte derselben, in denen sie zur Geltung kommt, nennen wir die Pole, oder Elektroden. In jeder Batterie bezeichnet man den einen Pol als den positiven, den andern als den negativen. In der Batterie, welche bei unseren Versuchen dienen soll (und welche aus Zink-Kohle-Elementen besteht), geht der positive Pol von dem Kohlenende, der negative von dem Zinkende aus. Da die Poldrähte häufig in ätzende Flüssigkeiten eintauchen, so bestehen die äussersten Enden zweckmässig aus schwerveränderlichen Körpern wie Platin oder Kohle.

Wir wollen nunmehr die Elektricität nacheinander auf die Salzsäure, auf das Wasser, und auf das Ammoniak einwirken lassen; die Erscheinungen, welche wir beobachten, sind von ganz besonderem Interesse, insofern sie auf die Natur dieser drei Körper ein helles Licht werfen.

Zur Entwicklung des elektrischen Stromes bedienen wir uns einer Zink-Kohle-Batterie von 2 oder 3 Elementen, deren Pole in dünnen Platinplatten endigen. Taucht man die Pole einer solchen Batterie in concentrirte Salzsäure (Fig. 18 a.f.S.), so sieht man alsbald an denselben dünne Gasblasen aufsteigen, während die Flüssigkeit einen eigenthümlichen erstickenden

Geruch annimmt. Wird der Versuch in einem geschlossenen Gefässe z. B. in einem kleinen Glascylinder vorgenommen,

Fig. 18.

dessen Kork eine Entbindungsröhre trägt und gleichzeitig den Polen Durchgang gestattet, so lässt sich das entwickelte Gas in mit warmem Wasser gefüllten Cylindern auf die gewöhnliche Weise aufsammeln (Fig. 19). Das so erhal-

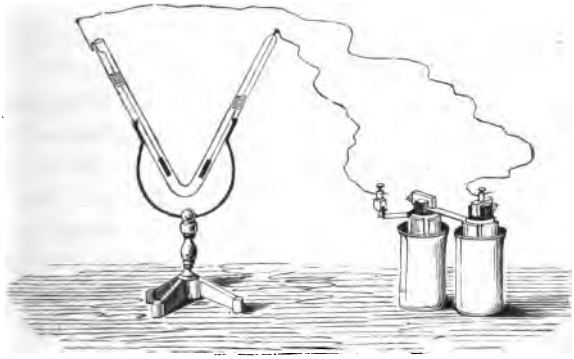
Fig. 19.

tene Gas ist entzündlich, eine Eigenschaft, welche uns sogleich an den Wasserstoff erinnert; allein sein eigenthümlicher Geruch beweist zur Genüge die Gegenwart eines zweiten Gases, welches wir bis jetzt nicht kennen gelernt haben. Die Gegenwart eines zweiten Gases verräth sich ferner durch die bleichenden Eigenschaften des entwickelten Gasgemenges. Ein mit Wasser befeuchteter Streifen blauen oder rothen Lackmuspapiers verliert in Berührung mit dem Gase alsbald seine Farbe. Ertheilt man der Salzsäure, welche

dem Versuche unterworfen wird, durch Zusatz von ein paar Tropfen Indigolösung eine blaue Farbe, so verschwindet dieselbe schon wenige Augenblicke nachdem die Gasentwicklung begonnen hat. Reines Wasserstoffgas ist ohne alle Einwirkung auf Pflanzenfarben.

Es ist nunmehr unsere Aufgabe, das dem Wasserstoff beigemengte zweite Gas zu sondern, um seine Eigenschaften studiren zu können. Diese Sonderung lässt sich mittelst einer V-förmig gebogenen Glasröhre bewerkstelligen. Der eine Schenkel dieser Röhre ist offen, der andere geschlossen und mit einem in das Glas eingeschmolzenen Platindraht versehen, dessen unteres Ende in der Nähe des Bugs eine Platinplatte trägt. In diese V-Röhre giessen wir mit Indigolösung blau gefärbte Salzsäure (von 1,1 specifischem Gewicht), so dass der geschlossene Schenkel seiner ganzen Länge nach, der offene zur Hälfte gefüllt ist. Wir lassen nun den elektrischen Strom in der Weise durch die Salzsäure gehen, dass wir den aus dem geschlossenen Ende hervorragenden Platindraht mit dem negativen Pole der Säule verbinden, während der positive Pol, gleichfalls in einer Platinplatte endigend, in den offenen Schenkel taucht (Fig. 20). Wir

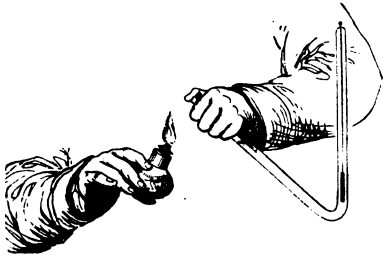
Fig. 20.



beobachten, dass sich fast ausschliesslich an dem negativen Pole Gas entbindet; an dem positiven Pole ist die Gasent-

wicklung so gering, dass sie der Beobachtung entgehen könnte, wenn nicht die Entwicklung des bereits erwähnten erstickenden Geruch und die rasche Entfärbung der indigoblauen Flüssigkeit unsere Aufmerksamkeit den langsam und spärlich aufsteigenden Gasbläschen zulenkte. Dem an dem negativen Pole entbundenen Gas, welches sich in dem geschlossenen Schenkel ansammelt, geht diese Bleichkraft ab; die Flüssigkeit bleibt blau. Sobald sich eine hinreichende Menge dieses Gases angesammelt hat — acht bis zehn Minuten sind in der Regel hinreichend — unterbrechen wir den elektrischen Strom und lassen das Gas in den offenen, nunmehr bis zur Mündung mit Wasser angefüllten und mit dem Daumen geschlossenen Schenkel übertreten (Fig. 21). Es ist entzündlich und wir erkennen es ohne Schwierigkeit als Wasserstoff.

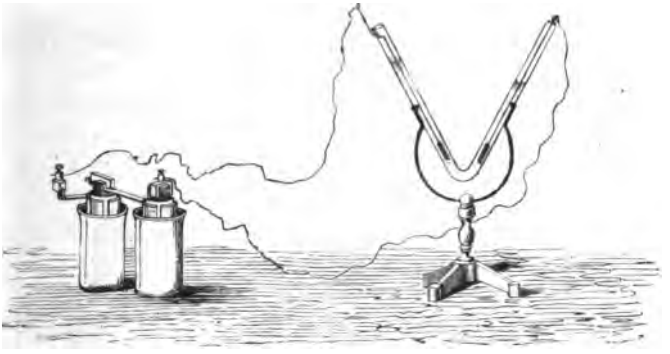
Fig. 21.



Der Versuch wird nun in umgekehrter Weise wiederholt; jetzt ist der positive Pol mit dem geschlossenen Schenkel in Verbindung gesetzt, während der negative in den offenen taucht (Fig. 22). Sogleich beobachtet man eine reichliche Wasserstoffentwicklung aus der offenen Mündung, während sich die Flüssigkeit in dem geschlossenen Theile des Apparats alsbald entfärbt. Diese einfache Abänderung des Versuches liefert uns wichtige Aufschlüsse über die Natur des zweiten bei der elektrischen Zersetzung der Salzsäure entbundenen Gases, welches sich so spärlich entwickelt und dessen Gegenwart wir bis jetzt eigentlich vorzugsweise an

seinem erstickenden Geruch und an seinem Bleichvermögen erkannt haben. Im Verlauf von einigen Minuten hat die ur-

Fig. 22.

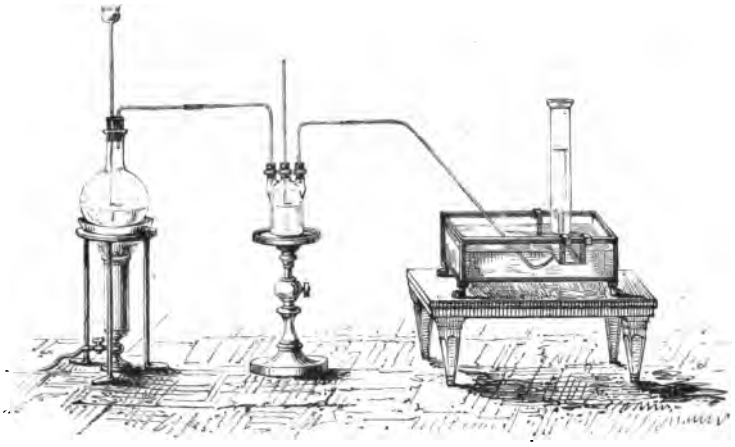


sprünglich blaue Flüssigkeit eine gelbliche Farbe angenommen, die Anfangs kaum bemerkbare Gasentwicklung ist allmälig reichlicher geworden und nach funfzehn bis zwanzig Minuten ist der grössere Theil der Röhre mit einem durchsichtigen gelblich-grünem Gase erfüllt. Der Strom wird nun unterbrochen und das Gas zur näheren Untersuchung in den offenen Schenkel übergefüllt. Bei Annäherung eines Lichtes erweist es sich als unentzündlich; dass ihm der stechende Geruch angehöre, erhellt zur Genüge beim Oeffnen der Röhre. Dieses eigenthümliche Gas hat den Namen Chlor erhalten, von χλωρός (gelblich-grün).

Man kann das Chlor aus der Salzsäure auch noch auf einem anderen Wege gewinnen, welcher überdies den Vortheil hat, dass das gleichzeitige Auftreten des Wasserstoffs vermieden ist. Erhitzt man die Salzsäure in einem Glaskolben (Fig. 23 a. f. S.) mit gepulvertem Braunstein, so entwickelt sich das Chlorgas in reichlicher Menge und kann in Cylindern über lauwarmem Wasser aufgefangen werden. Es ist dies in der That das Verfahren, dessen man sich bei der Darstellung grösserer Mengen von Chlorgas stets bedient. Später, wenn wir diesen wichtigen Körper einer eingehenden Prüfung

unterziehen, werden wir auf dieses Verfahren besonders zurückkommen; für den Augenblick interessirt es uns nur vor-

Fig. 23.



übergehend, als Mittel das Chlor aus der Salzsäure mit Leichtigkeit und in hinreichender Menge darzustellen, um seine wichtigsten Eigenschaften durch den Versuch kennen zu lernen.

Das Chlorgas ist in etwa einem Drittheil seines Volums Wasser löslich, eine Eigenschaft, welche uns seine langsame und spärliche Entwicklung in sichtbaren Blasen zu Anfang der elektrischen Zersetzung der Salzsäure erklärt, sowie die reichlichere Entbindung in späterer Periode des Versuches, als sich die Flüssigkeit bereits mit Chlor gesättigt hatte. Die lösende Kraft des Wassers für das Chlor wird durch die Wärme beträchtlich vermindert, weshalb es sich empfiehlt, dasselbe über lauem Wasser aufzusammeln. Eine Kerze brennt im Chlorgas mit stark russender Flamme, die bei Luftzutritt erlischt. Mit Hülfe dieses Verhaltens können wir uns einigermaassen über das Volumgewicht des Chlors unterrichten. Hält man einen chlorgefüllten Cylinder mit nach unten gerichteter offener Mündung einige Minuten lang in

der Luft, so verschwindet Farbe und Geruch des Gases und am Brennen einer nunmehr, eingeführten Wachskerze erkennt man, dass das Chlor in dem Cylinder durch atmosphärische Luft ersetzt ist. Lässt man eine Kerze am Boden eines mit Luft erfüllten Cylinders brennen (Fig. 24), und neigt einen

Fig. 24.

chlorgefüllten Glascylinder gegen die Mündung, gerade so, als ob man Wasser umgiessen wolle, so erkennt man an dem Flickern der Flamme unter reichlicher Ausscheidung von Russ und ihrem endlichen Erlöschen, dass das Chlor auf die Kerze herabfliesst. Das Chlor ist also schwerer als die atmosphärische Luft und mithin sehr viel schwerer als der Wasserstoff. Genaue Versuche haben gezeigt, dass ein gegebenes Volum Chlor 35,5mal schwerer ist, als ein gleiches Volum Wasserstoff. In anderen Worten: das Volumgewicht des Wasserstoffs als Einheit gesetzt, hat das Chlor das Volumgewicht 35,5.

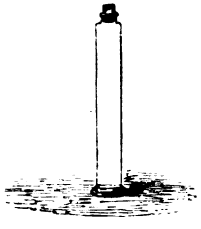
Unter geeigneten Bedingungen der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt, liefert uns also die Salzsäure zwei in ihrem Wesen durchaus verschiedene Gase, von denen das eine, der uns bereits aus früheren Versuchen wohl bekannte Wasserstoff, an dem negativen Pole auftritt, während das neuerkannte Gas, das Chlor, an dem positiven Pole der Säule entwickelt wird. Wir wissen überdies, dass sich ein

jedes dieser Gase gesondert — das erstere durch die Einwirkung des Natriums, das letztere durch die Einwirkung des Braunsteins — aus der Salzsäure gewinnen lässt, und wir sind daher berechtigt, den Wasserstoff und das Chlor als Bestandtheile der Salzsäure zu betrachten.

Dass Wasserstoff und Chlor die einzigen Bestandtheile der Salzsäure sind, muss durch einen weiteren Versuch dargethan werden.

Zu dem Ende ist es nothwendig, eine Mischung der beiden Gase in dem Verhältnisse zu bereiten, in welchem sie in der Salzsäure vereinigt sind. Eine solche Mischung erhält man am besten durch die Zersetzung der Salzsäure selbst, wie wir sie in der elektrischen Spaltung oder Elektrolyse derselben kennen gelernt haben. Wir lassen das Gasgemisch über warmem Wasser in einen hohen, mit einem Glasstöpsel verschliessbaren Cylinder (Fig. 25) treten, indem wir Sorge tragen, eine reichliche Menge Gas entweichen zu lassen, ehe wir das Aufsammeln beginnen. Der mit dem Gase gefüllte Cylinder wird geschlossen einige Stunden lang dem zerstreuten Tageslichte und dann schliesslich einige Minuten lang der directen Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt.

Fig. 25.



Nach dieser Behandlung findet man, dass die gelbe Farbe des Gasgemenges vollkommen verschwunden ist. Oeffnet man nunmehr den Cylinder, so zeigt es sich, dass das zurückgebliebene farblose Gas unentzündlich geworden ist und nicht länger bleichend wirkt; dagegen röthet es blaue Lackmusstreifen, bildet mit feuchter Luft in Berührung weisse Nebel und wird, wenn man die Oeffnung des Cylinders unter Wasser taucht, mit der grössten Begierde von demselben verschluckt. Dies sind aber die Eigenschaften des Salzsäuregases, und wir erkennen ohne Schwierigkeit, dass sich der Wasserstoff und das Chlor wieder zu dem Kör-

per vereinigt haben, aus dem sie ursprünglich abgeschieden wurden.

Ein ganz ähnliches Ergebniss wird natürlich beobachtet, wenn das Gas auf anderem, als elektrischem Wege, der Wasserstoff z. B. durch Natrium, das Chlor durch Braunstein, aus der Salzsäure entwickelt worden sind. Lässt man die beiden in Cylindern aufgefangenen Gase sich in der Weise mischen, dass man die Gefässe mit einander zugekehrten Mündungen auf einander stellt, und alsdann die Deckplatten zwischen den Cylindern wegzieht (Fig. 26), so wird die Vereinigung des Wasserstoffs und Chlors zu Salzsäure augenblicklich bewerkstelligt, wenn man, nachdem beide Gase durch Hin- und Herschwenken hinreichend gemischt worden sind, die Mündungen der Cylinder einer Flamme nähert. Mit einem eigen-

Fig. 26.

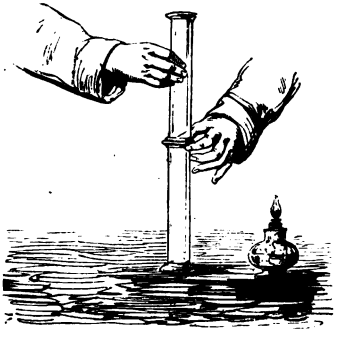


Fig. 27.

thümlichen Geräusch schlägt die Flamme in die Gefässe, aus denen sich alsbald dichte Salzsäurewolken erheben (Fig. 27).

Wir haben uns im Vorhergehenden auf zwei verschiedenen Wegen Aufschluss über die Natur der Salzsäure zu verschaffen gesucht, einmal, indem wir dieselbe durch geeignete Mittel in ihre Bestandtheile zerlegten, das andere Mal, indem wir dieselbe aus den abgeschiedenen Bestandtheilen wieder zusammensetzten. Man nennt den einen Weg die Methode der Zerlegung, die Analyse, den anderen Weg die Methode der Zusammensetzung, die Synthese.

Die Analyse hat uns den Wasserstoff und das Chlor als Bestandtheile der Salzsäure kennen gelehrt; die Synthese bezeichnet diese beiden Gase als die einzigen Bestandtheile der Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, wie dieser Körper unter Hindeutung auf seine Bestandtheile gewöhnlich genannt wird.

Wenden wir nun diese Methoden auf die weitere Erforschung des Wassers an, von dem wir bis jetzt nur wissen, dass es unter dem Einflusse des Natriums gerade so, wie die Salzsäure Wasserstoffgas entwickelt.

Die bei dem Studium der Chlorwasserstoffsäure gewonnene Erfahrung zeigt uns unzweideutig den Weg an, welchen wir bei der analytischen Untersuchung des Wassers einzuhalten haben.

Lässt man den elektrischen Strom in Wasser eintreten, dessen Leitfähigkeit für die Elektricität durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure erhöht worden ist, so gibt sich durch Gasentwicklung an den Polenden alsbald eine lebhafte Wirkung zu erkennen (Fig. 28). Wird der Versuch, ähnlich

Fig. 28.

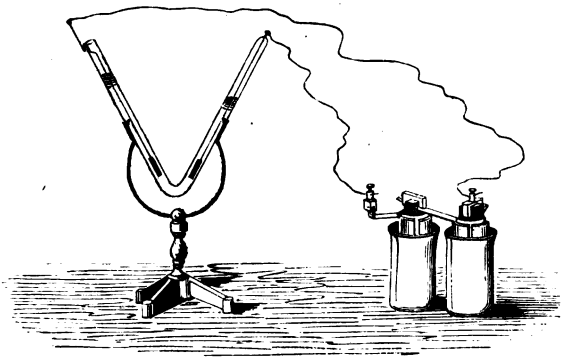
wie bei der entsprechenden Behandlung der Chlorwasserstoffsäure, in einem geschlossenen Gefässe, z. B. in dem kleinen uns bereits bekannten Cylinder (Fig. 29) vorgenommen, so erhält man ein farblos-durchsichtiges Gas

dessen Endzündlichkeit an den Wasserstoff erinnert. Allein, die explosive Heftigkeit, mit der das Gas verbrennt, das

Fig. 29.

blitzartige Niederschlagen der Flamme bis auf den Boden des Gefässes zeigt zur Genüge, dass dem unter diesen Umständen entwickelten Wasserstoffe ein zweites Gas beigemengt ist. Zur Trennung der beiden Gase bedienen wir uns wieder der V-Röhre, die wir bereits in den vorhergehenden Versuchen angewendet haben. Die Röhre wird mit angesäuertem Wasser gefüllt, und alsdann, wie vorher, der negative Pol mit dem

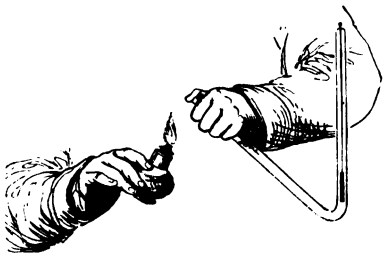
Fig. 30.



geschlossenen Schenkel verbunden, während der positive in den offenen eintaucht (Fig. 30). Alsbald entwickeln sich

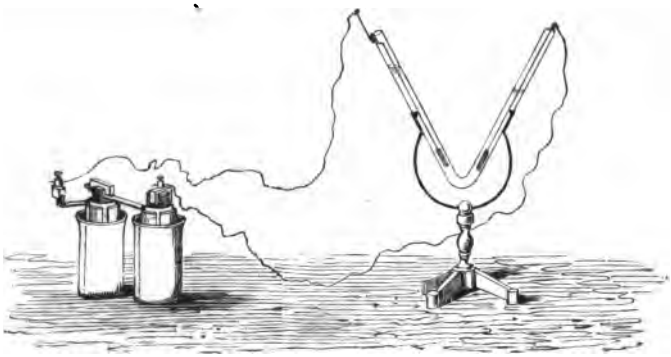
gleichzeitig an beiden Polen Ströme von Gasblasen, jedoch in reichlicherem Maasse am negativen Pol. Untersuchung des im geschlossenen Schenkel angesammelten Gases (Fig. 31)

Fig. 31.



zeigt, dass es, gerade wie in dem entsprechenden Versuche mit der Salzsäure, Wasserstoff ist. Der Versuch wird nunmehr wie früher mit umgekehrten Polen (Fig. 32) wiederholt, indem man den am negativen Pole entbundenen Wasserstoff in die Luft entweichen lässt. Das Gas, welches frü-

Fig. 32.

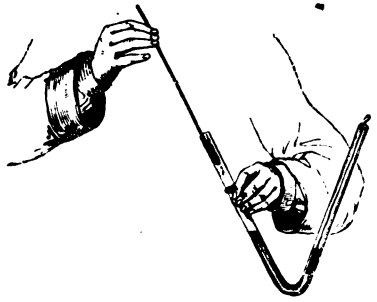


her an dem positiven Pol in dem offenen Schenkel auftrat, und so verloren ging, sammelt sich jetzt in dem geschlossenen Schenkel des Apparates.

Dieses Gas ist farblos-durchsichtig und geruchlos, wie der Wasserstoff, von dem es sich jedoch ohne Schwierigkeit unter-

scheiden lässt. Es ist nicht entzündlich, senkt man aber einen brennenden Körper, eine Kerze z. B., in dasselbe ein (Fig. 33), so brennt er mit erhöhtem Glanze fort; ein eben noch

Fig. 33.



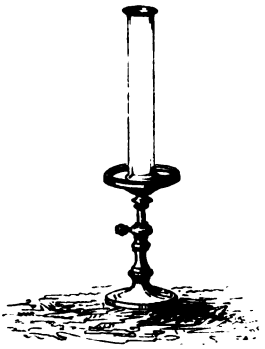
glimmender Holzspahn mit dem Gase in Berührung gebracht, zeigt lebhaftes Erglühen, welches sich fast augenblicklich bis zur Entflammung steigert. Man hat diesem Gase, aus Gründen, die wir später werden kennen lernen, den Namen Sauerstoff gegeben. Der Sauerstoff kommt in seinen Eigenschaften der atmosphärischen Luft näher, als die beiden vorher betrachteten Gase. Auch mag schon hier bemerkt werden, dass der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandtheil der atmosphärischen Luft ist.

Der Sauerstoff ist etwas schwerer als Luft. Wir lernen dies aus einem einfachen Versuche. Von zwei mit Sauerstoff gefüllten offenen Cylindern stellen wir den einen mit nach oben gerichteter Mündung auf (Fig. 34 a. f. S.), während der zweite so aufgehängt ist, dass die Mündung nach unten gekehrt ist (Fig. 35 a. f. S.). Prüft man das Gas nach einigen Minuten mittelst der brennenden Kerze oder des glimmenden Spahns, so findet man, dass der aufrecht stehende Cylinder noch Sauerstoff enthält, während in dem umgekehrten Cylinder der Sauerstoff durch atmosphärische Luft verdrängt ist. Genaue Versuche haben indessen ergeben, dass der Sauerstoff nur wenig schwerer ist, als Luft. Auf den Wasserstoff, als Einheit

bezogen, ist das Volumgewicht des Sauerstoffs 16, während die Luft, wie bereits bemerkt, das Volumgewicht 14,438 besitzt.

Fig. 34.

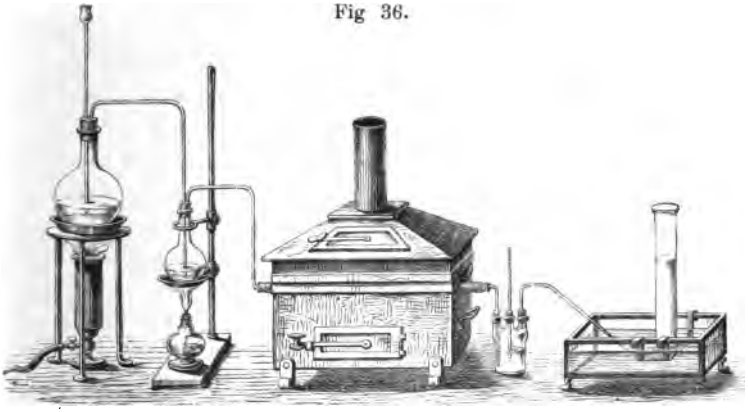
Fig. 35.



Man kann den Sauerstoff auf vielen anderen Wegen leichter und reichlicher gewinnen, als durch die Elektrolyse des Wassers. Für den Augenblick müssen wir aber auf die Betrachtung dieser Methoden verzichten und uns begnügen, ein Verfahren kennen zu lernen, welches den Sauerstoff aus dem Wasser abzuscheiden erlaubt, ohne gleichzeitig den Wasserstoff desselben zu entwickeln. Es wurde bereits der grossen Anziehung gedacht, welche das Chlor auf den Wasserstoff ausübt, und der Leichtigkeit, mit welcher sich beide Gase zu Chlorwasserstoffsäure vereinigen. Dürfen wir, dieses Verhaltens eingedenk, erwarten, dass das Chlor fähig sei, dem Wasser den Wasserstoff in der Form von Chlorwasserstoff zu entziehen und den Sauerstoff in Freiheit zu setzen? Bei gewöhnlicher Temperatur, wissen wir, findet diese Zersetzung nicht statt; haben wir ja doch das Chlor über Wasser aufgefangen. Diese Umsetzung vollendet sich gleichwohl bei erhöhter Temperatur. Es lässt sich dies mittelst eines Apparates zeigen, welcher, obwohl scheinbar etwas complicirt, im Principe dennoch einfach und leicht

verständlich ist. In der grösseren Flasche (Fig. 36) entwickeln wir Chlor mittelst Braunstein und Chlorwasserstoffsäure und leiten dasselbe durch Wasser, welches in der kleineren Fla-

Fig 36.



sche mittelst einer Spirituslampe im Sieden erhalten wird. Das mit Wasserdampf gesättigte Chlor streicht alsdann durch eine Porzellanröhre, welche in einem Ofen zum Rothglühen erhitzt wird.

Das Gas, welches auf der anderen Seite des Rohres austritt, lässt sich ohne Schwierigkeit als eine Mischung von Sauerstoff und Chlorwasserstoffsäure erkennen. Um beide Gase zu trennen, braucht man das gemischte Gas nur durch eine mit Wasser (oder besser noch Natronlauge) gefüllte Waschflasche zu leiten; die Chlorwasserstoffsäure wird alsdann von der Flüssigkeit verschluckt und zurückgehalten, während der Sauerstoff sich entwickelt und an den aus früheren Versuchen uns bereits bekannten Eigenschaften leicht erkannt werden kann.

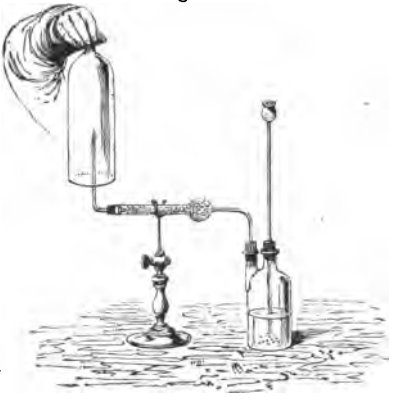
Wir haben auf diese Weise versucht, die Zusammensetzung des Wassers auf dem Wege der Analyse zu ermitteln. Indem wir einerseits mittelst des elektrischen Stromes gleichzeitig den Wasserstoff und Sauerstoff, andererseits aber durch die Einwirkung des Natriums den Wasserstoff, durch die

Einwirkung des Chlors den Sauerstoff aus dem Wasser in Freiheit setzten, haben wir analytisch den Wasserstoff und Sauerstoff als Bestandtheile des Wassers nachgewiesen.

Um den Beweis zu liefern, dass der Wasserstoff und Sauerstoff die einzigen Bestandtheile des Wassers sind, bedarf es noch eines synthetischen Versuchs; wir müssen das Wasser aus dem Wasserstoff und Sauerstoff wieder zurückbilden, in derselben Weise wie wir die Chlorwasserstoffsäure aus dem Wasserstoff und Chlor wieder zusammengesetzt haben.

Für diesen Zweck bedienen wir uns einer zweihalsigen Flasche, in deren einen Hals eine Trichterröhre einpasst, während der andere eine mit schwefelsäure-getränktem Bimstein gefüllte Trockenröhre trägt; an dem weiten Ende der letzteren ist eine zu enger Spitze ausgezogene Entbindungsröhre befestigt. Man giebt nunmehr Zink in die Flasche und giesst durch die Trichterröhre verdünnte Schwefelsäure zu; sogleich entwickelt sich Wasserstoffgas, welches beim Durchgang durch die Trockenröhre seine Feuchtigkeit verliert und vollkommen getrocknet aus der Entbindungsröhre ausströmt. Nachdem man das Gas einige Zeit lang sich hat entwickeln lassen, zündet

Fig. 37.



man es an und führt die Wasserstoffflamme in eine mit trocknem Sauerstoff gefüllte Glasglocke (Fig. 37). Sogleich be-

schlagen sich die Wände des Gefässes mit einem Anfluge von Feuchtigkeit, welche sich allmälig zu kleinen Wassertröpfchen vereinigt.

Nach den Aufschlüssen, welche wir diesen Versuchen über die Chlorwasserstoffsäure und über das Wasser verdanken, fühlen wir uns natürlich veranlasst, dieselbe Untersuchungsweise auf das Ammoniak, die dritte unserer Wasserstoff liefernden Substanzen, auszudehnen.

Wie die Chlorwasserstoffsäure, wie das Wasser lässt sich auch das Ammoniak durch die Elektricität zerlegen, nur geht die Einwirkung des Stromes in diesem Falle etwas langsamer von Statten. Der Ammoniaklösung, welche wir für diesen Versuch anwenden, setzen wir ein paar Tropfen Schwefelsäure zu, um ihre Leitfähigkeit zu erhöhen. Beim Eintauchen der Elektroden (Fig. 38) in die Flüssigkeit beobachten wir alsbald, wie dieselbe aufperlt. Wenn sich die Einwirkung in

Fig. 38.

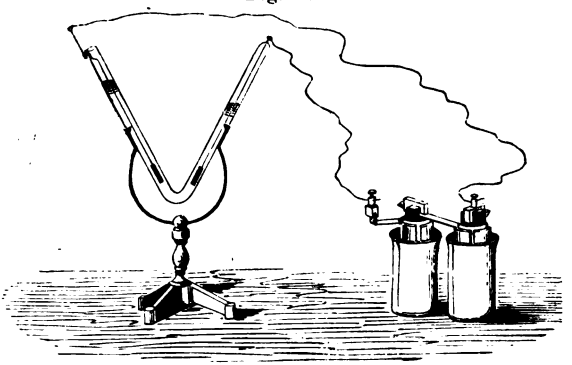
einem geschlossenen Gefässe vollendet, so entwickelt sich aus der Entbindungsröhre (Fig. 39 a. f. S.) ein farblos-durchsichtiges entzündliches Gas, welches wir geneigt sind, für Wasserstoff zu halten. Allein der Ergebnisse eingedenk, welche die gleichartige Untersuchung der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers uns lieferten, fühlen wir uns berechtigt, die Gegenwart eines zweiten Gases für wahrscheinlich zu halten und

nehmen daher nochmals unsere Zuflucht zu der bereits mehrfach erprobten V-Röhre, welche in früheren Versuchen uns die

Fig. 39.

Trennung der an den beiden Polen entwickelten Gase erlaubte. Auch jetzt verbinden wir zunächst wieder den negativen Pol mit dem geschlossenen Schenkel (Fig. 40); das rasch sich an-

Fig. 40.

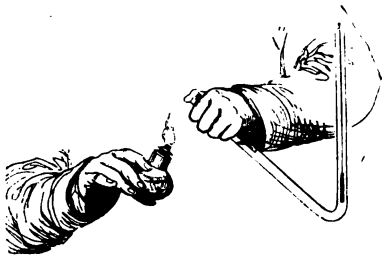


sammelnde Gas wird ohne Weiteres als Wasserstoff erkannt (Fig. 41). Wir zögern daher nicht, den Versuch mit umgekehrten Polen zu wiederholen (Fig. 42) und es fällt uns sogleich die sparsame Gasentwickelung auf, welche an dem positiven Pole stattfindet und uns nöthigt, die Einwirkung mindestens eine halbe Stunde andauern zu lassen, um ein zur Untersuchung hinreichendes Gasvolum zu erhalten.

Das so erhaltene Gas ist farblos-durchsichtig wie der

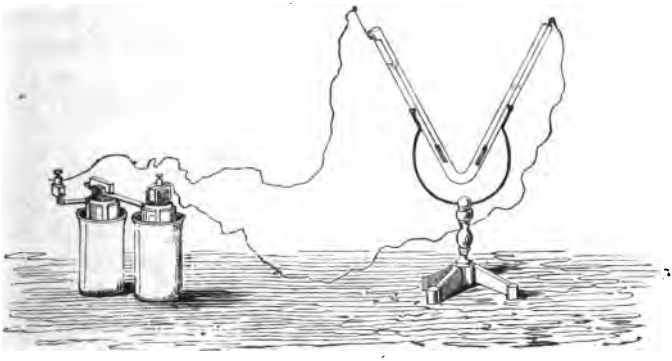
Wasserstoff, von dem es sich aber wesentlich unterscheidet; denn bei Annäherung einer Flamme finden wir es un-

Fig. 41.



entzündlich. Auch mit dem Chlor und dem Sauerstoff kann dieses Gas nicht verwechselt werden. Abwesenheit von Geruch und Farbe unterscheiden es von dem ersteren, sein Ver-

Fig. 42.



halten zu brennenden Körpern von dem letzteren. Eine Kerzenflamme, welche man in das Gas einsenkt (Fig. 43 a. f. S.) erlischt augenblicklich. Dieses neue Gas, dem die Chemiker den Namen Stickstoff gegeben haben, ist mehr durch die Abwesenheit besonderer in die Augen fallender Kennzeichen, als durch den Besitz irgend welcher hervortretender Eigenschaften ausgezeichnet. Dieser Charakter ist selbst in dem Volumgewichte des Stickstoffs ausgesprochen. Während der

Wasserstoff so viel leichter, das Chlor so viel schwerer ist als atmosphärische Luft, während selbst der Sauerstoff noch

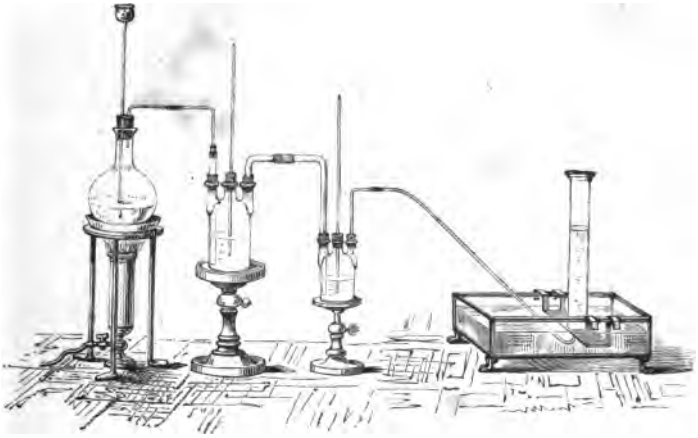
Fig. 43.

merklich schwerer wiegt, zeigt der Stickstoff nahezu dasselbe Volumgewicht wie die Luft. Auf den Wasserstoff als Einheit bezogen, hat sich das Volumgewicht des Stickstoffs zu 14 ergeben, während das Volumgewicht der Luft, wie bereits angeführt, zu 14,438 gefunden worden ist. Diese Uebereinstimmung wird uns nicht mehr befremden, wenn wir in der Folge den Stickstoff als vorherrschenden Bestandtheil der atmosphärischen Luft kennen lernen werden.

Der Stickstoff lässt sich aus dem Ammoniak auch nach demselben Verfahren abscheiden, welches uns erlaubte, den Sauerstoff aus dem Wasser zu entwickeln, nämlich durch die Einwirkung des Chlors. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verbindet sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Ammoniaks und macht den Stickstoff frei. Zu dem Ende behandeln wir die stärkste Ammoniakflüssigkeit des Handels in einer grossen mehrhalsigen Flasche mit Chlorgas (Fig. 44). Heftige Einwirkung gibt sich alsbald durch die Bildung weisser Dämpfe zu erkennen, welche den oberen Theil der Flasche erfüllen; die Flüssigkeit perlt von aufsteigendem Gase und ein eigenthümliches blitzartiges Leuchten bezeichnet den Eintritt jeder Chlorblase. Die weissen Dämpfe gehören einem festen Körper an, den wir jedoch für den Augenblick nur deshalb beachten müssen, weil seine Bildung die Wahl weiter Ver-

bindungsröhren bedingt, da enge sich durch das Verdichten dieser Dämpfe in kürzester Frist verstopfen würden. Das

Fig. 44.



entwickelte Gas wird durch eine Waschflasche geleitet und über Wasser aufgefangen; es zeigt sich, dass es weder Wasserstoff, noch Chlor, noch Sauerstoff ist, sondern dasselbe eigenthümliche Gas, Stickstoff, welches wir bei der Elektrolyse des Ammoniaks erhielten.

Durch den elektrischen Strom haben wir analytisch den Wasserstoff und Stickstoff als Bestandtheile des Ammoniaks dargethan; die Gegenwart dieser beiden Gase in dem Ammoniak bewiesen wir überdies, die des Wasserstoffs durch die Einwirkung des Natriums, die des Stickstoffs durch die Einwirkung des Chlors auf das Ammoniak.

Es wäre jetzt, um den bei der Untersuchung der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers befolgten Gang einzuhalten, noch nöthig, durch die Synthese festzustellen, dass der Wasserstoff und der Stickstoff die einzigen Bestandtheile des Ammoniaks sind. Leider ist indessen bis jetzt kein Mittel bekannt, die Rückbildung des Ammoniaks aus dem Wasserstoff und Stickstoff auf einfache Weise zu bewerkstelligen, und wir

müssen uns daher für den Augenblick mit der Bemerkung begnügen, dass man den Wasserstoff und Stickstoff aus einem bekannten Gewichte Ammoniak abgeschieden und gewogen hat und dass sich die Gewichte der beiden Gase zu dem Gewichte des zerlegten Ammoniaks ergänzen, eine Thatsache, welche den unwiderleglichen Beweis liefert, dass das Ammoniak neben Wasserstoff und Stickstoff keine anderen Bestandtheile enthält.

Das Studium der drei Verbindungen, Chlorwasserstoffsäure, Wasser, Ammoniak, hat uns in den Besitz einer Reihe von Thatsachen gesetzt, deren volle Bedeutung sich uns erst später enthüllen wird. Wir haben gleichwohl bereits einen Einblick in das Gebiet gewonnen, welches sie uns wie eben so viele Schlüssel eröffnen sollen. Eine flüchtige Rückschau auf die bereits durchmessene Bahn scheint am besten geeignet, weiteres Eindringen in dieses Gebiet zu erleichtern und zu beschleunigen.

Unter dem Einflusse der Elektricität, der Wärme und gewisser chemischer Agentien, haben wir eine kleine Anzahl wohlbekannter Körper eine Reihe der seltsamsten Verwandlungen durchlaufen sehen. Durch geeignete Behandlung gelang es, die Chlorwasserstoffsäure in Wasserstoff und Chlor, das Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff, das Ammoniak in Wasserstoff und Stickstoff zu spalten. Diese ausgeschiedenen Bestandtheile vermochten wir, für den Fall der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers wenigstens, direct wieder mit einander zu verbinden und auf diese Weise die zerlegten Körper zurück zu bilden; die directe Synthese des Ammoniaks wollte uns bis jetzt allerdings nicht gelingen, allein wir sahen, dass die Chemiker die Aufgabe in diesem Falle in anderer Form mit Hülfe der Wage gelöst haben. Eine Beweisführung, wie sie nicht schärfer gedacht werden kann, ermächtigt uns also, Wasserstoff und Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, endlich Wasserstoff und Stickstoff, als die wahren und einzigen Bestandtheile, beziehungsweise der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks zu betrachten. Diese Erkennt-

niss führt aber unvermeidlich auf die Frage nach der Natur, nach der Zusammensetzung dieser Bestandtheile selbst.

Sind wir im Stande, Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff in einfachere Formen der Materie zu zerlegen?

Auf diese Frage, welche die Forscher der Gegenwart sowohl wie der Vergangenheit mit Vorliebe an die Natur gestellt haben, ist bis jetzt stets nur eine Antwort erfolgt: Der Wasserstoff, das Chlor, der Sauerstoff, der Stickstoff sind keiner weiteren Zerlegung fähig durch irgend welche Mittel, die uns gegenwärtig zu Gebote stehen. Den mächtigen Einflüssen der Elektricität und der Wärme, selbst wenn ihre Wirkung bis zur äussersten Höhe gesteigert ward, haben diese Gase bisher siegreich widerstanden; aus allen chemischen Reactionen, wie mannigfaltig sie, für die Zwecke weiterer Zerlegung in einfachere Stoffformen, der Scharfsinn der Chemiker ersann und combinirte, sind diese Gase stets unverändert hervorgegangen. Wir sind daher berechtigt, den Wasserstoff, das Chlor, den Sauerstoff, den Stickstoff als unzerlegbare oder einfache Körper, als Elemente zu betrachten, im Gegensatz zu zerlegbaren oder zusammengesetzten Körpern, zu Verbindungen, wie wir sie in der Chlorwasserstoffsäure, in dem Wasser, in dem Ammoniak kennen gelernt haben.

Wie viele solcher einfachen und zusammengesetzten Körper giebt es? Die zusammengesetzten finden wir zu Tausenden in der unorganischen Natur vertreten, in den verschiedenartigen Gesteinen und Mineralsubstanzen, welche die Rinde unseres Erdballs bilden; wir finden sie ferner ungezählt und in unbegrenzter Mannigfaltigkeit in der organischen Natur, in den endlosen Gebilden der Pflanzenwelt und der Thierwelt. Und doch gestaltet sich dieser unendliche Reichthum der verschiedenartigsten Stoffformen durch die Vereinigung von nur 63 einfachen Körpern oder Elementen. Selbst die Himmelskörper scheinen aus denselben einfachen Stoffen zusammengesetzt wie die Erde. In den Meteoriten, welche von Zeit zu Zeit unseren Planeten erreichen, hat man keine anderen Bestandtheile gefunden und die

Forschungen der allerneuesten Zeit haben zu dem kühnen, aber wohlberechtigten Schlusse geführt, dass viele, wenn nicht alle irdischen Elemente auch in der Sonne und in den übrigen Fixsternen enthalten sind.

Die Namen dieser 63 Elemente, alphabetisch geordnet, sind in der folgenden Tabelle verzeichnet, in welcher sie sich in drei durch verschiedene Typen erkennbare Gruppen ordnen. Die erste dieser Gruppen, durch grossen Druck ausgezeichnet, enthält ausser den vier uns aus der Einleitung bereits bekannten Elementen noch 14 andere, welche man als die an der Oberfläche unseres Planeten am weitesten verbreiteten Körper betrachten darf. Diese Klasse umfasst die Hauptbestandtheile des Meeres (Sauerstoff und Wasserstoff), der Luft (Sauerstoff und Stickstoff), der Erdrinde (Sauerstoff in Verbindung mit Silicium, Kohlenstoff und den metallischen Elementen der Erden und Alkalien). Neben diesen stehen andere Elemente, welche, wie das Brom und das Jod z. B., obwohl viel weniger massig auftretend, doch kaum minder weit in der Natur verbreitet sind. In einer zweiten Gruppe, typographisch weniger hervortretend, finden wir die Namen von 23 Elementen vereinigt, welche nicht in gleichem Maasse verbreitet sind, wie die Glieder der ersten, aber alle in den Künsten und Gewerben mehr oder weniger ausgedehnte Anwendung gefunden haben, wie uns denn viele der hier aufgeführten Körper, Kupfer, Zinn, Zink u. s. w., aus dem Alltagsleben zur Genüge bekannt sind. Eine dritte Reihe endlich, typographisch noch untergeordneter, umfasst 22 weitere Elemente, welche man als Naturseltenheiten bezeichnen könnte — Körper, welche entweder so vereinzelt oder in so geringer Menge gefunden worden sind, dass man sich bisher vergebens bemüht hat, ihre Rolle im Haushalte der Natur zu ergründen, oder sie für die Zwecke der Industrie dienstbar zu machen. Dieser letzten Gruppe würde man die Namen einiger angeblichen Elemente, des Terbiums und Noriums, einzureihen haben, wenn nicht die Existenz dieser Körper durch neuere Versuche so zweifelhaft geworden wäre, dass wir Anstand nehmen mussten,

sie in einem Verzeichnisse von Elementen, deren Natur mit Sicherheit ermittelt ist, mit aufzuführen.

Alphabetische Tabelle der Elemente.

**Aluminium.**
Antimon.
Arsen.
Barium.
Beryllium.
Blei.
Bor.
**Brom.**
Cadmium.
Caesium.
**Calcium.**
Cerium.
**Chlor.**
Chrom.
Didym.
**Eisen.**
Erbium.
**Fluor.**
Gold.
Indium.
**Jod.**
Iridium.
**Kalium.**
Kobalt.
**Kohlenstoff.**
Kupfer.
Lanthan.
Lithium.
**Magnesium.**
**Mangan.**
Molybdän.
**Natrium.**
Nickel.
Niob.
Osmium.
Palladium.
**Phosphor.**
Platin.
Quecksilber.
Rhodium.
Rubidium.
Ruthenium.
**Sauerstoff.**
**Schwefel.**
Selen.
Silber.
**Silicium.**
**Stickstoff.**
Strontium.
Tantal.
Tellur.
Thallium.
Thorium.
Titan.
Uran.
Vanadin.
**Wasserstoff.**
Wismuth.
Wolfram.
Yttrium.
Zink.
Zinn.
Zirkonium.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass die Gruppirung der Elemente, welche wir in der vorstehenden Tabelle versucht haben, keiner scharfen Begründung fähig ist, sondern lediglich den Zweck hat, zu zeigen, wie ungleiche Wichtigkeit verschiedene Elemente für uns haben können. Zwischen diesen Gruppen finden in unmerkbarer Stufenfolge Uebergänge statt und nicht selten könnten die auf der Grenze stehenden Glieder fast mit gleichem Rechte in die eine oder die andere Gruppe eingereiht werden. Die Tabelle zeigt

gleichwohl auf einen Blick, dass nicht mehr als etwa ein Drittel der Elemente von erster und eine ziemlich gleiche Anzahl von zweiter Bedeutung sind. Auf diese beiden Klassen muss sich unsere Aufmerksamkeit fast ausschliesslich beschränken. Die seltenen Körper können nur flüchtige Betrachtung finden.

Aus der Art und Weise, wie wir zu dem Begriffe des Elementes gelangt sind, ergiebt es sich schon, dass dieser Ausdruck mit gewisser Beschränkung zu gebrauchen ist.

Die in der vorstehenden Liste verzeichneten Körper sind Elemente für uns, weil wir die Mittel nicht besitzen, sie weiter zu zerlegen. Möglich, dass der Fortschritt der Wissenschaft einer künftigen Generation diese Mittel enthüllen wird und dass manche der jetzt für Elemente geltenden Körper aufhören werden, unseren Nachfolgern Elemente zu sein.

Von dem Zeitalter der „Klassischen Elemente," welche alle aufgehört haben, für uns Elemente zu sein, abwärts bis auf verhältnissmässig neue Zeit finden wir zahlreiche Beispiele solcher fortschreitenden Vereinfachung in den Annalen der Wissenschaft verzeichnet und es wäre Anmaassung, an der Möglichkeit der Wiederholung solcher Vereinfachungen zweifeln zu wollen.

# III.

**Zusammengesetzte Körper. — Volumverhältniss und Verdichtung der Bestandtheile in denselben, veranschaulicht durch die volumetrische Analyse der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks. Chemische Verbindung im Gegensatze zu mechanischer Mischung. Unterscheidende Kennzeichen derselben durch Versuche nachgewiesen. Mischung und Verbindung der elementaren Bestandtheile der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers. Constanz der chemischen Zusammensetzung. Verschiedenheit der Eigenschaften einer chemischen Verbindung von den Eigenschaften ihrer Bestandtheile.**

Zur Gewinnung weiterer Gesichtspunkte nehmen wir das Studium der Verbindungen Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Ammoniak, mit denen wir unsere Betrachtungen eröffneten, wieder auf und wollen jetzt die Volumverhältnisse untersuchen, in denen sich die Elemente Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff an der Bildung dieser Verbindungen betheiligen.

Erforschen wir zunächst, in welchem Volumverhältnisse sich Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoffsäure vereinigen. Dies gelingt leicht, indem wir die Zersetzung des Chlorwasserstoffsäuregases durch Natrium unter Bedingungen wiederholen, welche uns die Messung des entwickelten Wasserstoffgases gestatten.

Zu dem Ende bedienen wir uns einer etwa 50 Centimeter langen und 1,5 Centim. weiten U-förmig gebogenen Glasröhre, mit einem geschlossenen und einem offenen Schenkel, welche auf einem Stativ in geeigneter Weise befestigt ist. Etwas oberhalb des Bugs ist der offene Schenkel mit einem dünnen vor der Lampe angeblasenen Auslassröhrchen versehen. Dieses Röhrchen trägt einen kleinen Kautschukschlauch, welcher durch einen

elastischen Metallbogen (Quetschhahn) oder eine Schraube zusammengeklemmt ist, wodurch die Röhre nach Belieben geschlossen oder geöffnet werden kann.

Im vorliegenden Falle erleichtert die mit einem Quetschhahn geschlossene Ansatzröhre wesentlich das Einbringen des Gases in den Apparat. Zu dem Ende wird die U-Röhre zuerst vollkommen mit Quecksilber gefüllt und das Metall alsdann durch den Quetschhahn aus dem offenen Schenkel abgelassen. Hierauf senkt man die Entbindungsröhre eines geeigneten Apparates für die Entwicklung von trockner Chlorwasserstoffsäure (vergl. S. 7) durch den offenen Schenkel in den Bug der Röhre, so dass die Gasblasen in dem geschlossenen Schenkel aufsteigen, aus dem das Quecksilber, Volum für Volum, austritt. Nachdem auf diese Weise eine hinreichende Menge trocknen Gases in den Apparat eingefüllt ist, wird der Quetschhahn geschlossen und wieder Quecksilber in den Apparat eingegossen, bis es sich in beiden Schenkeln ins Niveau gestellt hat. Der gaserfüllte Raum in der Röhre wird alsdann in passender Weise, z. B. durch einen übergeschobenen Kautschukring bezeichnet (Fig. 45). Nun-

Fig. 45.

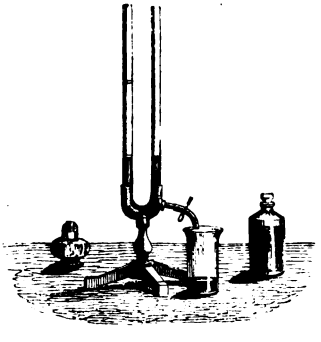
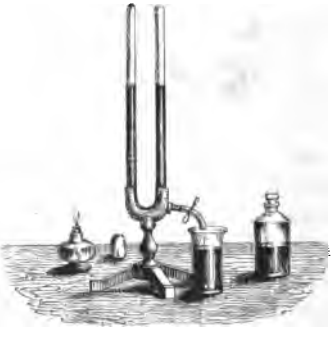


Fig. 46.



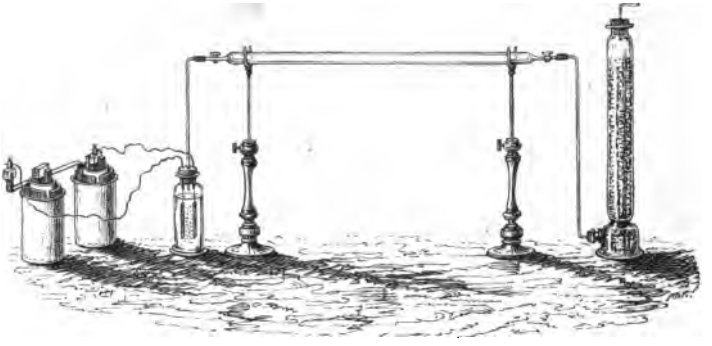
mehr wird der leere Raum des offenen Schenkels mit Natriumamalgam (vergl. S. 10) gefüllt und die Mündung mittelst eines Glasstöpsels geschlossen. Man lässt alsdann das Gas

durch geschicktes Neigen des Apparates in diesen Schenkel übertreten und vollendet die beim Durchgang durch das Natriumamalgam eingeleitete Zersetzung durch mehrmaliges Schütteln, welches alle Gastheilchen mit dem Natrium in Berührung bringt. Schliesslich trägt man Sorge, das ganze Gasvolum wieder in den geschlossenen Schenkel zurücksteigen zu lassen. Beim Wegnehmen des Stöpsels sinkt das Quecksilber, und sobald man es durch Oeffnen des Quetschhahns in beiden Schenkeln wieder ins Niveau gebracht hat, zeigt sich, dass die Röhre nur noch halb so viel Gas enthält, als am Anfang des Versuches (Fig. 46). Dieses Gas, wie kaum bemerkt zu werden braucht, ist reines Wasserstoffgas, welches wir an seiner Entzündlichkeit ohne Schwierigkeit erkennen.

Wir lernen aus diesem Versuche, dass 1 Volum Chlorwasserstoffsäure $^1/_2$ Volum Wasserstoffgas enthält. Wieviel Chlor ist nun aber mit diesem $^1/_2$ Vol. Wasserstoff verbunden? Auf den ersten Blick scheint dies fast eine überflüssige Frage. Man könnte sich zu der Annahme berechtigt halten, dass eine aus Wasserstoff und Chlor bestehende Verbindung, welche, wie der Versuch nachgewiesen hat, in 1 Vol. $^1/_2$ Vol. Wasserstoff enthält, nothwendiger Weise $^1/_2$ Vol. Chlor enthalten müsse. Allein in 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure könnte gleichwohl $^1/_2$ Vol. Wasserstoff mit mehr oder weniger als $^1/_2$ Vol. Chlor verbunden sein, wenn sich die Bestandtheile bei der Vereinigung zu der Verbindung entweder verdichtet oder ausgedehnt haben. Es ist also keineswegs überflüssig, dass wir die Frage aufwerfen: wie viel Chlor ist in 1 Volum Chlorwasserstoff mit $^1/_2$ Vol. Wasserstoff verbunden. Die Antwort auf diese Frage wird durch einen zweiten Versuch gegeben. Chlorwasserstoffsäure wird von Neuem in dem von uns bereits früher angewendeten Apparate und mit bekanntem Erfolge der Elektrolyse unterworfen (vergl. S. 18). Der Wasserstoff tritt reichlich an dem negativen Pole auf, während sich gleichzeitig Chlor an dem positiven Pole entwickelt, welches aber im Anfang des Versuches beinahe voll-

kommen von der Flüssigkeit verschluckt wird. Erst wenn diese Flüssigkeit gesättigt ist, beobachtet man an dem positiven ebenso reichliche Gasentwicklung wie an dem negativen Pole. In diesem Stadium des Versuches wird die Entbindungsröhre des Apparates durch einen Kautschukschlauch mit einer horizontal liegenden 40 bis 50 Centimeter langen und 1,5 Centimeter weiten Glasröhre in Verbindung gesetzt, deren Enden in enge, mit gut schliessenden Glashähnen versehene Röhren ausmünden (Fig. 47). Die Röhre füllt sich auf diese Weise langsam mit der Mischung von Wasserstoff

Fig. 47.

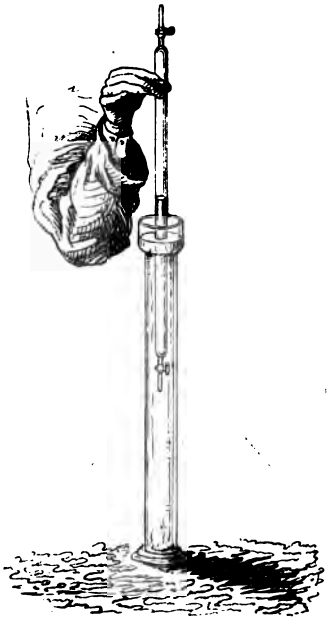


und Chlor, welche bei der Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure frei wird. Damit jede Spur Luft ausgetrieben werde, muss man das Gasgemisch eine geraume Zeit lang durch die Röhre streichen lassen. Um die Verbreitung des unerträglichen Chlorgases zu verhindern, leiten wir die Gase bei ihrem Austritte aus der Röhre in den Fuss eines Glasthurmes, in welchen sie aufwärts durch eine mit Natronlauge getränkte Bimsteinsäule streichen müssen. Nach Verlauf von etwa 1 bis 2 Stunden ist die Operation vollendet, die Röhre wird nun abgenommen, nachdem die Glashähne sorgfältig geschlossen worden sind.

Wir haben nun zunächst den gasförmigen Inhalt der Röhre zu untersuchen. Zu dem Ende bringen wir das Gasgemenge

mit einer Flüssigkeit in Berührung, welche fähig ist, das Chlor, aber nicht den Wasserstoff zu absorbiren. Dies könnte mittelst Wasser geschehen, dessen Absorptionsfähigkeit für Chlor wir jedoch zweckmässig durch Zusatz von etwas Natronlauge erhöhen. Es ist ferner ganz passend, die Natronlösung mit irgend einer Pflanzenfarbe, einer Brasilienholzabkochung z. B., zu färben; das Verschwinden der Farbe, wenn die Lösung mit dem Gasgemenge in Berührung kommt, ist ein weiterer Beweis, dass das Gas, welches verschluckt wird, Chlor ist. Um das Verhältniss der beiden in der Röhre befindlichen Gase zu ermitteln, tauchen wir eines ihrer Enden in solche verdünnte, gefärbte Natronlauge, welche in einem nach oben sich erweiternden Cylinder enthalten ist, öffnen den Hahn und senken die Röhre bis auf den Boden des Gefässes. Eine kleine Menge Natronlauge tritt durch den Hahn und wird, indem wir die Röhre wieder heben und den Hahn schliessen, in dem Gasvolum abgefangen. — Durch geeignetes Neigen verbreiten wir die Flüssigkeit über die Wände der Röhre, so dass dem Gasgemenge eine ausgedehnte Oberfläche geboten ist. Die Absorption vollendet sich auf diese Weise mit ausserordentlicher Schnelligkeit. Wenn die Röhre von Neuem

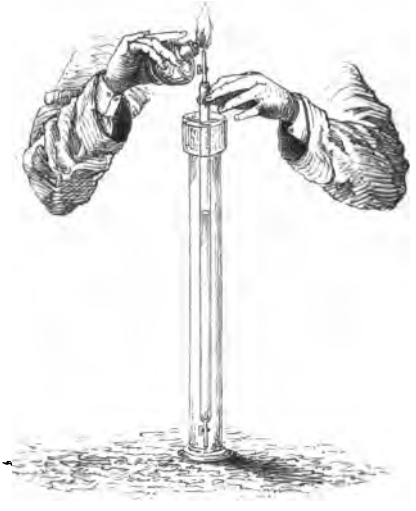
Fig. 48.



in die Natronlauge eingesenkt und der Hahn geöffnet wird, so steigt die Flüssigkeit und wir beobachten, sobald dieselbe Aussen und Innen ins Niveau getreten, dass sie die Röhre genau bis zur halben Höhe erfüllt (Fig. 48 a. v. S.). Es ist also die Hälfte des ursprünglichen Gasvolums absorbirt worden und dass das absorbirte Gas Chlor war, ergiebt sich unzweideutig aus der Entfärbung der Brasilienholztinctur.

Die Natur des rückständigen Gases wird nicht weniger leicht erkannt. Man braucht nur die Röhre noch etwas tiefer in den Wassercylinder einzusenken und alsdann auch den oberen Hahn zu öffnen. Das unter dem Wasserdruck aus der Spitze austretende Gas entzündet sich an einer Spirituslampe (Fig. 49.) und verbrennt mit der charakteristischen farblosen Flamme des Wasserstoffs.

Fig. 49.



Diese Erscheinungen beantworten in befriedigender Weise die Frage, welche der vorhergehende Versuch ungelöst gelassen hatte.

Die Einwirkung des Natriums auf die Chlorwasserstoffsäure hatte uns gelehrt, dass 2 Volume Chlorwasserstoffsäure 1 Volum Wasserstoff enthalten; die Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure zeigt uns, dass sich bei der Bildung des Chlorwasserstoffs 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor verbindet.

Beide Versuche zusammengenommen, liefern uns gerade diejenigen Aufschlüsse, welche die vorhergehende Untersuchung der Chlorwasserstoffsäure versagt hatte, und die früheren Ergebnisse mit den jetzigen zusammenfassend, besitzen wir die Beweise dafür, erstens dass die Chlorwasserstoffsäure aus Wasserstoff und Chlor zusammengesetzt ist; zweitens dass diese beiden Elemente ihre einzigen Bestandtheile sind; drittens dass sie in gleichen Volumen vereinigt sind; und endlich viertens, dass die beiden Bestandtheile ohne Verdichtung in der Chlorwasserstoffsäure enthalten sind, indem das Volum der gebildeten gasförmigen Verbindung gleich ist der Summe der Volume seiner elementaren Bestandtheile.

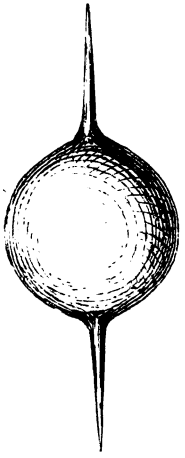
Die zuletzt erwähnte Thatsache, die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor ohne Verdichtung, lässt sich noch durch einen anderen nicht minder schlagenden Versuch zur Anschauung bringen. Während der elektrolytische Apparat, dessen wir uns in dem vorhergehenden Versuche bedienten, noch immer Wasserstoff und Chlor in dem Verhältnisse entwickelt, in welchem die beiden Gase in der Chlorwasserstoffsäure vorhanden sind, wollen wir statt der eben angewendeten weiten Glasröhre eine andere von gleicher Länge anhängen, allein dicker im Glase und von geringerem, einen halben Centimeter nicht übersteigendem, Durchmesser. Die beiden Enden der Röhre sind aber diesmal nicht mit Glashähnen versehen, sondern vor der Lampe in feine Spitzen ausgezogen. Sobald man annehmen darf, dass jede Spur von Luft ausgetrieben ist, und die Röhre ausschliesslich die gasförmigen Bestandtheile der Chlorwassertoffsäure enthält, werden die ausgezogenen Spitzen vor dem Löthrohre zugeschmolzen.

Bei explosiven Mischungen, wie diejenige, mit der wir es hier zu thun haben, erheischt das Zuschmelzen der Spitzen ganz besondere Vorsicht. Worauf es ankommt, ist zu verhindern, dass das Gasgemenge mit der Flamme selbst in Berührung komme. Um diese Berührung zu vermeiden, in anderen Worten, um eine Glasschicht zwischen Gas und Flamme zu behalten, muss letztere nicht auf die Spitze, sondern auf den langen zwischen der Röhre und ihrer Mündung sich erstreckenden Hals gerichtet werden. Der dünne Hals erweicht, seine Wände fliessen zusammen, verstopfen den feinen Canal und schliessen die Röhre. Die jenseits des Schlusses liegenden Endstücke werden, während das Glas noch heiss ist, abgeschmolzen und lassen eine abgerundete, nette Spitze zurück. Auf diese Weise ausgeführt, bietet das Zuschmelzen von Röhren, zumal wenn die Enden hinreichend ausgezogen sind, kaum irgend Gefahr; gleichwohl sollte man es niemals unterlassen, durch Einhüllen der Röhre in ein Tuch, das Umherschleudern von Glassplittern unmöglich zu machen, falls sie dennoch durch Ueberhitzen des Glases explodirte.

Es bleibt jetzt noch übrig, das in der Röhre eingeschmolzene Gemenge von Wasserstoff und Chlor durch Belichtung in die chemische Verbindung Chlorwasserstoffsäure zu verwandeln. Dies lässt sich entweder durch natürliches oder durch künstliches Licht erzielen. Directe Sonnenstrahlen bewirken augenblickliche Verbindung. Solche Strahlen sind aber nicht aller Zeit und allerwärts zu unserer Verfügung; die Londoner Novembersonne versagt in der Regel ihren Dienst, und es ist deshalb von Interesse, mit einem künstlichen Lichte bekannt zu werden, welches hinreichend intensiv ist, um dieselbe Wirkung hervorzubringen. Ein solches Licht besitzen wir in der blauen Flamme, welche sich bei der Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs in Stickstoffoxid entwickelt. Diese beiden Körper werden uns später genauer bekannt werden, hier wollen wir nur kurz anführen, wie man den Versuch anstellt.

Zu dem Ende werden 8 bis 10 Cubikcentimeter Schwefelkohlenstoff in einen hohen, mit Stickstoffoxid gefüllten Cylinder gebracht. Dies geschieht recht zweckmässig in dünnen Glaskugeln, welche von passender Grösse vor der Lampe ausgeblasen (Fig. 50), mit Schwefelkohlenstoff gefüllt und zugeschmolzen werden. Man schiebt nun die Glasplatte, welche den mit Stickstoffoxid gefüllten Cylinder deckt, ein wenig zur Seite, lässt eine solche Kugel hineinfallen und schliesst den Cylinder wieder. Er braucht alsdann nur einige Male auf und abgeschwenkt zu werden, um die Glaskugel zu zerbrechen und eine innige Mischung von Stickstoffoxid und Schwefelkohlenstoffdampf zu erhalten. Diese Mischung entzündet sich an einer der offenen Mündung des Cylinders genäherten Kerze und verbrennt mit glänzender, intensiv blauer, in den Cylinder niedersteigender Flamme. Die Strahlen dieses Lichtes bewirken die augenblickliche Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor, welche durch einen leichten Schlag in der Röhre angedeutet wird.

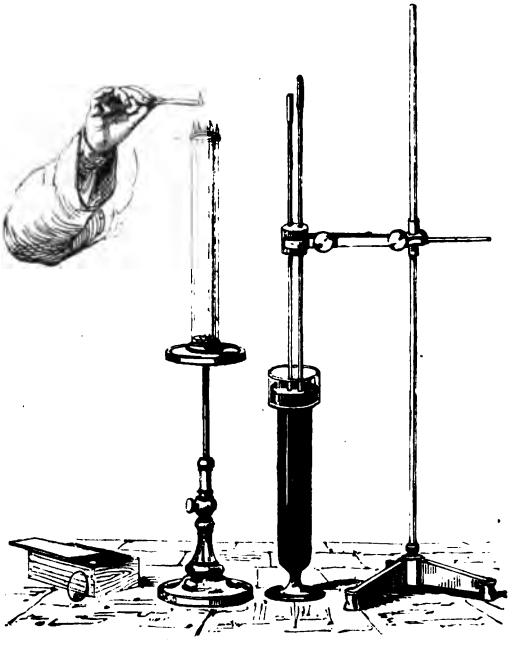
Fig. 50.



Die Anordnung des Apparats erhellt hinreichend aus der Zeichnung (Fig. 51 a. f. S.). Zur Linken steht der Glascylinder mit der lichtgebenden Mischung, zur Rechten, dem Cylinder möglichst nahe, befindet sich ein anderer höherer, an der Mündung sich schalenartig erweiternder Glascylinder, der bis in die Erweiterung mit Quecksilber gefüllt ist. Ueber letzterem ist die Glasröhre, welche das zu explodirende Gasgemenge enthält, mittelst eines Halters in der Art befestigt, dass eine der Röhrenspitzen unter den Spiegel des Quecksilbers taucht. Will man ganz sicher gehen, so ist es räthlich, zwei Röhren auf

einmal anzuwenden, da aus kaum hinreichend ermittelten Gründen der Versuch bisweilen fehl schlägt.

Fig. 51.



Zur Untersuchung des Productes wird eine der beiden Spitzen der Röhre unter Quecksilber abgebrochen. Wir sehen weder Gas aus der Röhre entweichen, noch Quecksilber in dieselbe eintreten; mithin ist es klar, dass die Verbindung der Gase ohne Zusammenziehung oder Ausdehnung ihres Volums erfolgt ist. Es bleibt jetzt nur noch übrig nachzuweisen, dass die Verbindung auch wirklich vor sich gegangen ist. Zu dem Ende giessen wir Wasser auf das Quecksilber und heben die Röhre, bis ihre offene Mündung statt in Quecksilber in Wasser taucht, welches durch einige Tropfen Lackmustinctur blau gefärbt ist. Alsbald beobachten wir eine auf-

fallende Erscheinung, kaum mit dem Wasser in Berührung, wird das Gas gelöst, das Wasser steigt und erfüllt die Röhre beinahe augenblicklich. Die so erhaltene Flüssigkeitssäule ist nichts anderes, als verdünnte Chlorwasserstoffsäure, welche wir an den bereits mehrfach beobachteten Eigenschaften und zumal an dem Umstande wieder erkennen, dass die blaue Färbung der Lösung in Roth übergegangen ist. Dieser Versuch liefert eine neue Bestätigung der schon früher erworbenen Erfahrung, dass sich bei der Bildung der Chlorwasserstoffsäure gleiche Volume Wasserstoff und Chlor ohne Verdichtung mit einander vereinigen.

Bei Anstellung des Versuches, ob man sich des Sonnenlichtes, oder des Schwefelkohlenstofflichtes bediene, dürfen einige Vorsichtsmaassregeln nicht ausser Acht gelassen werden. Die Verbindung der beiden Gase ist von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet und die gebildete Chlorwasserstoffsäure wird daher so stark ausgedehnt, dass die Glasröhren bisweilen zerschmettert werden. Man versäume desshalb nicht, wenigstens das Auge zu schützen; eine Scheibe starken Spiegelglases mit einem Holzgriffe eignet sich trefflich für diesen Zweck. Auf diese Weise ist jede Gefahr beseitigt, auch wenn die ganze Röhre explodirte. Dies ist indessen nur selten der Fall; in der Regel wird nur eine der Spitzen abgeschlagen, wodurch allerdings der Versuch verloren geht. Um solchem Verluste zu begegnen, kann man der oberen Spitze durch Umhüllung mit Siegellack grössere Festigkeit geben. Der Siegellack wird in einem Glasröhrchen geschmolzen und die zu schützende Spitze in die Flüssigkeit eingetaucht, welche beim Abkühlen erstarrend das Röhrchen auf der Spitze festkittet (siehe Fig. 51). Die untere Spitze taucht in einen hohen Quecksilbercylinder, so dass selbst im Fall des Abbrechens ein Gasverlust kaum zu befürchten steht.

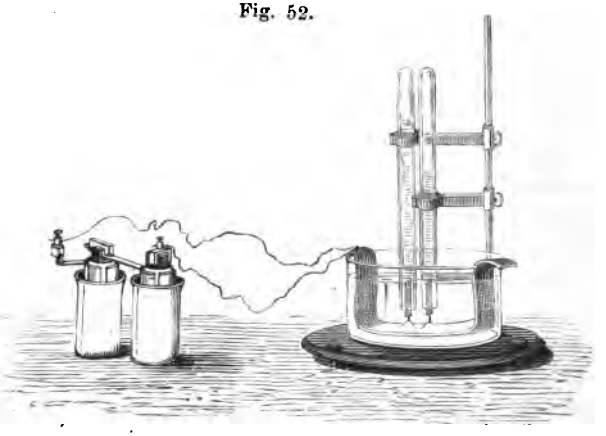
Das Volumverhältniss, in welchem die beiden elementaren Gase im Wasser enthalten sind, ergiebt sich am einfach-

sten und anschaulichsten aus der Elektrolyse dieser Verbindung.

Wir haben uns bereits des elektrischen Stromes bedient, um die Natur der Bestandtheile des Wassers kennen zu lernen und wir beobachteten schon bei dieser Gelegenheit, dass sich der Wasserstoff reichlicher entwickelte, als der Sauerstoff. Eine geeignete Abänderung des damals angewendeten Apparates, gestattet uns jetzt, das Verhältniss der Volume zu ermitteln, in denen die beiden Gase bei der Elektrolyse des Wassers frei werden.

Zu diesem Zweck haben wir zwei Glasröhren von gleichem Durchmesser, das eine Ende geschlossen, das andere offen, mit angesäuertem Wasser gefüllt, und über einer gleichfalls mit angesäuertem Wasser gefüllten Glasschale in der Weise aufgehangen, dass die Mündungen der Röhren unter den Spiegel der Flüssigkeit tauchen (Fig. 52).

Fig. 52.



Die Leitungsdrähte der Batterie liegen in einem Guttapercha-Streifen, aus dem die Polenden unterhalb der Röhren hervortreten. Beide Polenden tragen kleine Platinplatten, deren oberer Theil in die Mündung der umgestülpten Röhren hineinragt.

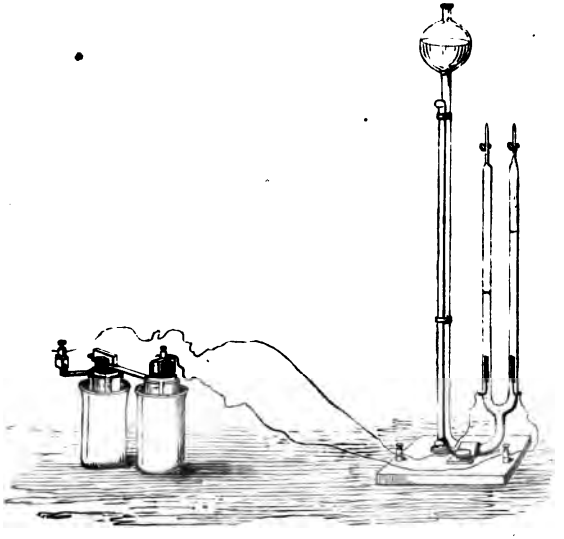
Die Leitungsdrähte werden nunmehr mit einer Säule verbunden, und alsbald beginnt der zwischen den Platinplatten durch die Flüssigkeit gehende Strom das Wasser zu zersetzen, dessen Bestandtheile als Gasbläschen emporsteigen. Auch jetzt beobachten wir wieder, dass sich das Gas an dem negativen Pole unverkennbar in reichlicherer Menge entbindet.

Da sich die beiden Gase in den über den Platinplatten hängenden Röhren sammeln, so zeigt es sich bald, dass für jedes Volum des spärlicher auftretenden Bestandtheils, zwei Volume des reichlicher vorhandenen entwickelt werden. Nun wissen wir aber aus früheren Versuchen dass der vorwaltende Bestandtheil (welcher an dem negativen Pole entbunden wird) Wasserstoff, der in geringerer Menge vorhandene (welcher an dem positiven Pole auftritt) Sauerstoff ist. Nichts hindert uns indessen, diese Erfahrung nochmals durch den Versuch zu bethätigen; wir brauchen nur eine Röhre nach der anderen aus der Schale zu entfernen und ihren Inhalt nach der uns bereits bekannten Methode zu prüfen. Es ist auf diese Weise festgestellt, dass im Wasser 2 Volume Wasserstoff mit 1 Volum Sauerstoff verbunden sind.

In Fig. 53 a. f. S. ist ein für den Nachweis dieser wichtigen Thatsache noch geeigneterer Apparat abgebildet. Statt der beiden einzeln in der Glasschale umgestülpten Röhren, haben wir es hier mit einer einzigen dreischenkligen Röhre zu thun. Der längere oben kugelförmig sich erweiternde Schenkel dient als Wasserreservoir für die beiden kürzeren Schenkel, deren obere Enden durch Glas- oder Kautschukhähne geschlossen sind, während die unteren mit dem langen Schenkel in Verbindung stehen; die kürzeren Schenkel dienen zur Aufsammlung der Gase, welche sich an dem im Glase eingeschmolzenen Elektroden entwickeln. Der Apparat wird mit angesäuertem Wasser gefüllt, und die Flüssigkeit der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Das in den kurzen Schenkeln aufsteigende Gas verdrängt das Wasser, welches in dem längeren Rohre emporsteigend und in der Kugel sich

ansammelnd, eine Drucksäule liefert, deren Gewicht die entwickelten Gase aus den entsprechenden Hähnen zur genaueren Untersuchung austreibt.

Fig. 53.



Noch müssen wir untersuchen, ob Wasserstoff und Sauerstoff beim Uebergange in Wasser eine Volumveränderung erleiden, oder ob sie, wie Wasserstoff und Chlor sich zu einer Verbindung vereinigen, deren Volum gleich ist der Summe der Volume der Bestandtheile.

Um diese Frage zu entscheiden, ist es nothwendig, das Volum der elementaren Wasserbestandtheile mit dem des gebildeten Wassers bei einer Temperatur zu vergleichen, welche hoch genug ist, um letzteres im gasförmigen Zustande zu erhalten.

Zu dem Versuche dient eine U-Röhre, derjenigen ähnlich, welche wir zur Analyse der Chlorwasserstoffsäure anwendeten (S. 44). Dicht am Ende des geschlossenen Schenkels sind zwei

Platindrähte in das Glas eingeschmolzen, deren innere Spitzen sich in einer Entfernung von einigen Millimetern gegenüber stehen, während die äusseren Enden in Oesen umgebogen sind, in welche man die Leitungsdrähte der Säule einhängen kann. Derartige für das Ueberschlagen des elektrischen Funkens bestimmte Vorrichtungen sind in Fig. 54 besonders gegeben; in der zweiten abgebildeten Röhre schmiegen sich die inneren Spitzen der Rundung des Glases an, wodurch das Reinigen der Röhre erleichtert wird.

Fig. 54.

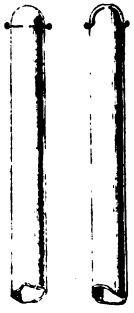
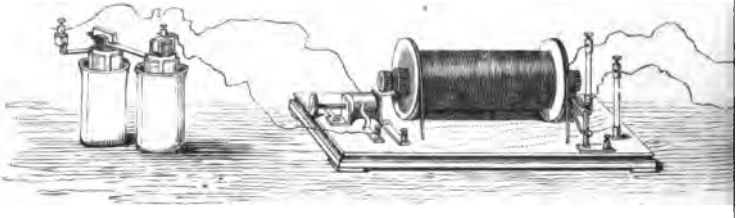


Fig. 55 a. f. S. zeigt die Zusammenstellung des ganzen Apparates, und zwar die Inductionsmaschine mit der Säule auf der linken, die U-Röhre mit Zubehör auf der rechten Seite aufgestellt. Die Platindrähte der letzteren sind mit der Inductionsmaschine in Verbindung, so dass bei geeignetem Spiele derselben der elektrische Funken zwischen den Metallspitzen überschlägt. Wir beginnen den Versuch in der Weise, dass wir in den mit Quecksilber gefüllten geschlossenen Schenkel der U-Röhre eine etwa 25 bis 30 Centimeter hohe Säule der Elementargase des Wassers eintreten lassen, und zwar genau in dem Verhältnisse in dem sie Wasser bilden. Man kann sich zu dem Ende eine künstliche Mischung beider Gase in dem bekannten Verhältnisse bereiten, allein man erhält die Gase, vollkommen rein und genau in dem erforderlichen Volumverhältniss, weit leichter durch Elektrolyse des Wassers in dem bereits beschriebenen Apparat (S. 27 Fig. 29). Der gaserfüllte Schenkel der U-Röhre ist mit einem hohen Glascylinder umgeben, dessen untere Mündung mittelst eines Korkes um die Röhre befestigt ist, während die obere, gleichfalls mit einem Kork versehene Mündung sich etwa 5 Centimeter über das geschlossene Ende der U-Röhre erhebt. Der zwischen beiden Glaswänden gebildete Raum steht durch eine gebogene, in das obere Ende einmündende Glasröhre mit einer Flasche in Verbindung, in welcher eine Flüssigkeit von beträchtlich höherem Siedepunkte als das Wasser

zum Sieden erhitzt wird; Amylalkohol, der bei 132° siedet, eignet sich vortrefflich für diesen Zweck. Bei längere Zeit fortgesetztem Sieden erfüllt der aus der Flasche entweichende Dampf den Raum zwischen Cylinder und Röhre, welche auf diese Weise in kürzester Frist eine gleichförmige Temperatur von 132° annimmt. Um die Verbreitung der starkriechenden Amylalkoholdämpfe in der Luft zu verhindern, werden dieselben aus dem unteren Theile des Cylinders in eine mit kaltem Wasser umgebene gläserne Kühlschlange geleitet,

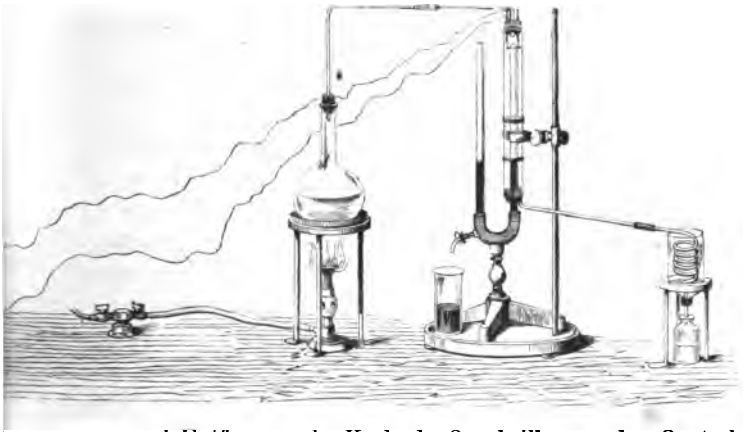
Fig. 55.



in welcher sie sich verdichten. Unter dem Einfluss der Hitze dehnt sich die (aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehende) Gassäule in der U-Röhre aus; sobald keine weitere Volumvermehrung mehr eintritt, wird die Höhe der Säule in geeigneter Weise am einfachsten durch einen Kautschukring bezeichnet, indem man Sorge trägt, entweder durch Eingiessen oder Ablassen von Quecksilber den Spiegel des Metalles in beiden Röhren vorher ins Niveau zu bringen. Man giesst alsdann noch etwas mehr Quecksilber in den offenen Schenkel, welcher schliesslich mit einem gut passenden Kork geschlossen wird, Zwischen diesem Kork und dem Quecksilberspiegel ist eine 8 oder 10 Centimeter hohe Luftsäule abgesperrt, deren Elasticität beim Schlusse des Versuchs in Anspruch genommen wird. Es bleibt jetzt nur noch übrig, das in dem geschlossenen Schenkel befindliche Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff zu entzünden, indem man den Funken der Inductionsmaschine zwischen den Platinspitzen überspringen lässt. Die beiden Gase vereinigen sich mit einer gelinden Explosion, deren Stoss überdies durch die Federkraft der

abgesperrten Luftsäule gebrochen wird. Bei der hohen Temperatur (132°) bleibt das gebildete Wasser gasförmig, und wenn

Fig. 55.



man nach Entfernung des Korks das Quecksilber aus dem Quetschhahn ausfliessen lässt, bis es in beiden Schenkeln der U-Röhre ins Niveau getreten ist, so beobachtet man, dass sich das ursprüngliche Volum der gemischten Gase um ein Dritttheil vermindert hat. Die übrig gebliebenen zwei Dritttheile sind Wassergas, welches sich beim Erkalten der Röhre zu tropfbarflüssigem Wasser verdichtet.

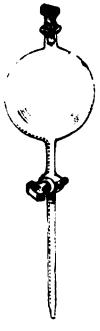
Wir haben auf diese Art durch den Versuch nachgewiesen, zunächst dass Wasserstoff und Sauerstoff bei ihrem Uebergang in Wasser eine Verdichtung erleiden; dann dass das Volum des gebildeten Wassergases in einer höchst einfachen Beziehung steht zu dem Volum der gasförmigen Bestandtheile: 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, verdichten sich bei ihrer Vereinigung zu 2 Vol. Wassergas.

Die Ermittelung des Volumverhältnisses, in welchem Wasserstoff und Stickstoff sich zu Ammoniak vereinigen, ist weniger einfach als die entsprechende Untersuchung der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers.

Wir bedienen uns zu diesem Ende des Chlors, welches, wie wir bereits wissen, den Stickstoff aus dem Ammoniak in Freiheit setzt; es handelt sich nur darum, den Versuch unter Bedingungen anzustellen, welche gestatten, gleichzeitig das Volum des entwickelten Stickstoffs und des mit ihm verbunden gewesenen Wasserstoffs zu bestimmen.

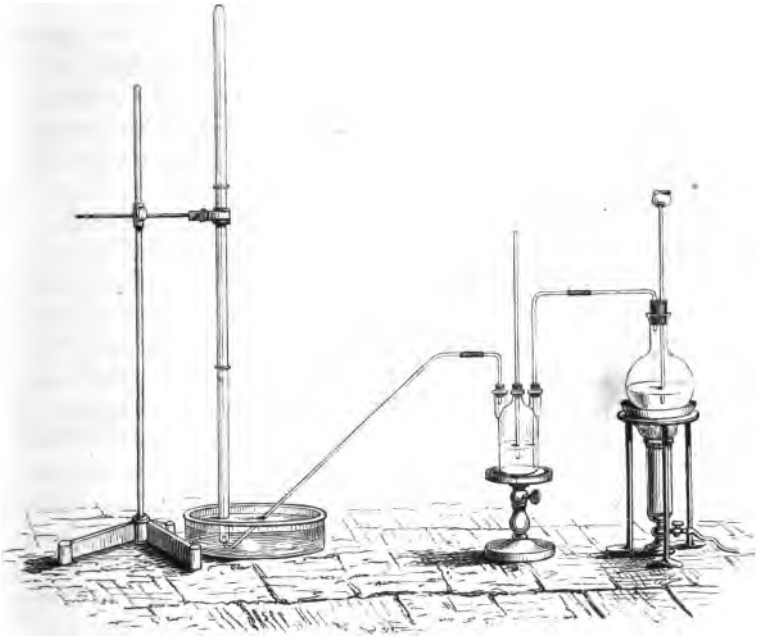
Eine Röhre zum Aufsammeln des Chlors und eine Glaskugel, aus der man die Ammoniakflüssigkeit, tropfenweise in das Chlorvolum einfliessen lassen kann, sind die erforderlichen Apparate. Die Glasröhre ist 1 bis 1,5 Meter lang, an einem Ende geschlossen, am anderen offen und in drei gleiche Theile getheilt, welche durch übergeschlungene Kautschukringe angedeutet sind. Die Kugel (Fig. 56) hat eine Mündung mit eingeriebenem Stöpsel, und auf der gegenüberstehenden Seite eine Tropfröhre, deren Ende fein ausgezogen ist. Diese Röhre ist mit einem Glashahn versehen und sitzt in einem durchbohrten Kork, mittelst dessen sie in die Mündung der Chlorröhre eingepasst werden kann. Zur Anstellung des Versuchs wird die Chlorröhre mit kaltem Wasser gefüllt, in der Wasserwanne umgestülpt, durch einen Halter befestigt, und auf die gewöhnliche Weise mit Chlor gefüllt. (Fig. 57). Nach dem Füllen lässt man sie noch etwa eine viertel Stunde über der Chlorentwicklungsröhre stehen, damit die an der inneren Wand anhaftende Schicht von Chlorwasser möglichst abtropfe. Die Kugel ist mittlerweile mit starker Ammoniaklösung gefüllt worden, wobei man Sorge getragen hat, den Hahn momentan zu öffnen, so dass die Flüssigkeit bis in die äusserste Spitze der Tropfröhre gedrungen ist. Die Kugel, mit dem Glasstöpsel geschlossen, muss nunmehr mit der Chlorröhre in Verbindung gebracht werden. Zu dem Ende wird sie, mit der Tropfröhre nach oben, in die Wanne eingetaucht und mittelst des bereits aufgepassten Korkes in die Mündung der Chlorröhre

Fig. 56.



befestigt. Diese Operation erfordert einige Fertigkeit und Sorgfalt, da das Eindringen sowohl von Luft als auch von

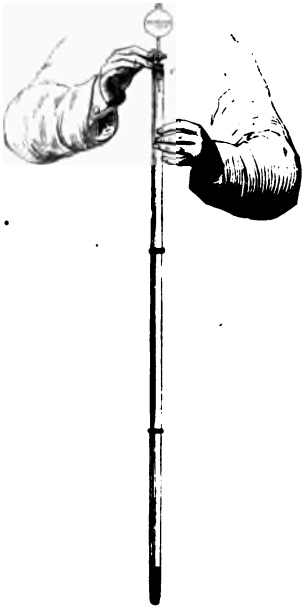
Fig. 57.



Wasser in die Chlorröhre vermieden werden muss. Die Chlorröhre wird alsdann aus der Wanne entfernt und umgedreht, so dass die Kugel oben aufsitzt. Man lässt nun durch momentanes Oeffnen des Hahns (Fig. 58 a. f. S.) einen Tropfen Ammoniaklösung aus der Kugel in die Röhre fliessen. Eine kleine leckende gelblich-grüne Flamme an der Mündung der Tropfröhre bezeichnet das Zusammentreffen des Chlors mit dem Ammoniak. Bei geeigneter Stellung des Hahns tritt die Ammoniaklösung Tropfen um Tropfen in Zwischenräumen

von einigen Secunden in die Chlorröhre, und wird alsbald, unter blitzartigem Leuchten und Bildung dicker weisser Wolken, in Chlorwasserstoffsäure und Stickstoff verwandelt. Der Eintritt von Ammoniak in die Röhre muss natürlich fortdauern bis die ganze vorhandene Chlormenge auf Kosten des Ammoniaks mit Wasserstoff versehen ist. Man lässt zweckmässig einen kleinen Ueberschuss einfliessen; eine Säule von 3 bis 4 Centimetern ist vollkommen ausreichend. So kommt es, dass sich die gebildete Chlorwasserstoffsäure mit dem überschüssigen Ammoniak zu einer Verbindung vereinigt welche wir später ausführlicher zu betrachten haben; hier genügt es zu bemerken, dass diese Verbindung in Gestalt eines weissen Anflugs auftritt, welcher das Innere der Chlorröhre bekleidet. Dieser Anflug löst sich mit Leichtigkeit im Wasser, durch gelindes Auf- und Abschwenken wird er von den Wänden der Röhre entfernt, welche fast die ganze von dem Chlor in Freiheit gesetzte Menge Stickstoff als Gas enthält; nur eine kleine Menge bleibt in der Flüssigkeit gelöst, aus der sie jedoch mit Leichtigkeit durch gelindes Erwärmen über einer Gasflamme ausgetrieben wird. Wir dürfen jetzt mit Sicherheit annehmen, dass die ganze in der Röhre enthaltene Chlormenge auf Kosten des Ammoniaks in Chlorwasserstoffsäure verwandelt ist, und ferner dass die ganze auf diese Weise in Freiheit gesetzte Stickstoffmenge in der Röhre als Gas vorhanden ist.

Fig. 58.

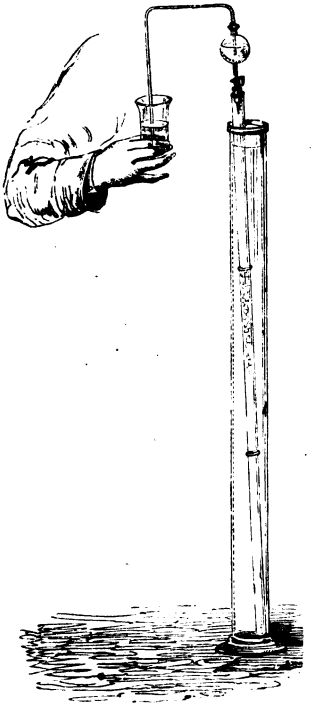


Unsere nächste Aufgabe ist, das im Ueberschusse zuge-

fügte Ammoniak, dessen Dämpfe dem in der Röhre enthaltenen Stickstoff beigemengt sind, zu entfernen. Zu dem Ende lassen wir aus der früher mit Ammoniak gefüllten Kugel eine kleine Menge verdünnter Schwefelsäure in die Röhre fliessen, welche jede Spur des vorhandenen Ammoniaks in eine in Wasser lösliche, keine Dämpfe mehr bildende Verbindung verwandelt.

Der auf diese Weise von allen beigemengten Gasen befreite Stickstoff braucht jetzt nur noch auf mittlere Temperatur- und Druckverhältnisse gebracht zu werden, um messbar zu sein.

Fig. 59.



Die Temperatur, welche in Folge des Erhitzens zum Austreiben aufgelösten Stickstoffs eine erhöhte ist, wird durch Eintauchen der Röhre in kaltes Wasser auf die mittlere herabgestimmt. Um den Druck im Innern der Röhre mit dem Drucke der Atmosphäre ins Gleichgewicht zu bringen, befestigen wir ein kleines heberförmig gebogenes Rohr in die Mündung der Glaskugel in der Art, dass der kurze Schenkel in das angesäuerte Wasser in der Kugel, der längere Schenkel in ein Becherglas voll Wasser eintaucht, dessen Oberfläche dem Atmosphärendrucke zugänglich ist (Figur 59). Dass der Atmosphärendruck ein grösserer ist als der Druck in der Röhre, zeigt sich alsbald, wenn man den Hahn in der Tropfröhre öffnet. Sogleich tritt die Flüssigkeit in feinem Strahle in die Röhre,

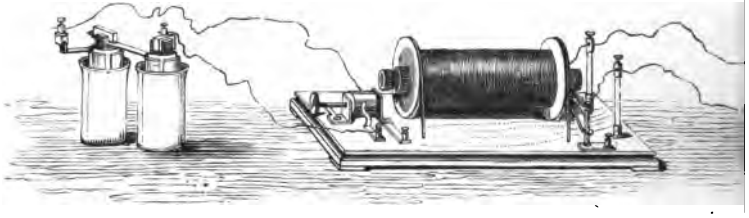
und das Einströmen dauert fort, bis der Druck innen und aussen ins Gleichgewicht getreten ist. Nachdem auf diese Weise die anfänglichen Temperatur- und Druckverhältnisse wieder hergestellt sind, ist es nur noch nöthig, das Volum des Stickstoffs zu messen. Die Beobachtung zeigt, dass der entwickelte Stickstoff genau eine der im Beginn des Versuchs auf der Röhre angemerkten drei Abtheilungen erfüllt.

Erinnern wir uns nun, dass diese drei Abtheilungen mit Chlor erfüllt waren, und dass wir dieses Chlor durch den Wasserstoff des Ammoniaks in Chlorwasserstoffsäure verwandelt haben; erinnern wir uns ferner, dass sich Wasserstoff und Chlor Volum für Volum verbinden, so erhellt, dass das in der Röhre zurückgebliebene Volum Stickstoff von einer Quantität Ammoniak geliefert worden ist, welche das dreifache Volum Wasserstoff enthielt.

Es ist somit durch den Versuch festgestellt, dass sich bei der Bildung des Ammoniaks 3 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Stickstoff verbunden haben.

Es bleibt jetzt nur noch übrig zu ermitteln, ob das Volum der Bestandtheile bei ihrem Uebergang in Ammoniak eine Verdichtung erlitten hat, und wenn dem so ist, das Verhältniss dieser Verdichtung zu bestimmen.

Fig. 60.



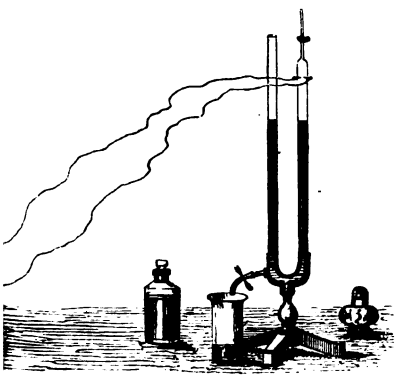
Ein einfacher Versuch beantwortet diese Fragen. Wir können allerdings in diesem Falle nicht denselben Weg einschlagen, welcher bei der Erforschung der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers zum Ziele führte. Vergeblich würden

wir es versuchen, die im geeigneten Volumverhältnisse gemischten Bestandtheile zu vereinigen, um das Volum des gebildeten Productes zu messen. Es ist, wie bereits bemerkt, den Chemikern bis jetzt nicht gelungen, das Ammoniak durch directe Synthese der Elemente zu erhalten. Wir sind demnach auf die Analyse hingewiesen, und müssen das Volum der elementaren Bestandtheile ermitteln, welches ein gewisses Volum Ammoniak bei seiner Zersetzung liefert. Dieser Weg bietet keine Schwierigkeit, da sich das Ammoniak schon bei mässiger Temperatur in seine Elemente spaltet.

Zur Aufnahme des Ammoniaks dient wieder die schon öfters in Anspruch genommene U-Röhre; als Wärmequellé benutzen wir den Funkenstrom der Inductionsmaschine (Fig. 60).

Der geschlossene Schenkel der U-Röhre ist etwa bis zu einem Dritttheile mit Ammoniak gefüllt, dessen Volum, nachdem das Quecksilber in beiden Schenkeln ins Niveau getreten ist, durch einen Kautschukring angemerkt wird. Nun lässt man den Funkenstrom zwischen den Platinspitzen überspringen und alsbald beobachtet man, wie sich das abgesperrte Gasvolum ausdehnt. Diese Ausdehnung dauert je nach der dem Versuche unterworfenen Ammoniakmenge, 5 bis 10 Minuten lang fort. Sobald keine weitere Volumvergrösserung mehr bemerkbar ist, wird das Quecksilber, dessen Niveau durch die Ausdehnung des Gases verändert worden ist, in beiden Schenkeln ins Niveau gebracht; alsdann beobachtet man, dass sich das ursprüngliche Volum des Gases verdoppelt hat. Lässt man nunmehr eine kleine Menge Gas aus der für diesen Zweck angebrachten Röhre austreten, so gewahrt man,

Fig. 60.



dass der stechende Geruch des Ammoniaks verschwunden ist, während sich die Gegenwart von Wasserstoff in dem ausströmenden Gase durch seine Entzündung an einer genäherten Kerzenflamme zu erkennen giebt.

Aus diesem Versuche erfahren wir, dass Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak vereinigt, nur halb soviel Raum einnehmen, als sie im freien Zustande erfüllen; mit anderen Worten: 4 Volum der gemischten elementaren Ammoniakbestandtheile (wie wir bereits wissen, 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff enthaltend) verdichten sich in dem Acte der Verbindung zu 2 Vol. Ammoniak.

Die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers, des Ammoniaks lassen sich in folgender Weise zusammenfassen:

1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlor = 2 Vol. Chlorwasserst.
2 Vol. „ + 1 Vol. Sauerst. = 2 Vol. Wassergas.
3 Vol. „ + 1 Vol. Stickst. = 2 Vol. Ammoniak.

Wir erfahren somit, dass sich Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Ammoniak nicht nur durch die Volumverhältnisse von einander unterscheiden, in denen die Elemente zusammentreten, sondern auch durch das Verhältniss des Volums der gewordenen Verbindung zu dem Volum der unverbundenen Elementargase. Dieses Verhältniss steigt von $^1/_1 = 1$ (Verbindung der Elemente ohne Verdichtung in der Chlorwasserstoffsäure) durch $^2/_3$ (Verdichtungsverhältniss der Elemente im Wasser) auf $^1/_2$ (Verdichtungsverhältniss der Elemente im Ammoniak) und es wächst somit die Verdichtung in diesen Fällen pari passu mit der complexen Zusammensetzung der Verbindung.

Trotz dieser bemerkenswerthen Verschiedenheit in ihrer chemischen Construction veranschaulichen die drei Verbindungen Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Ammoniak in gleicher Weise gewisse allgemeine Gesetze von grosser Wichtigkeit, welche unser besonderes Interesse beanspruchen. Ihr Studium vermittelt uns vor allem die Erkenntniss 1) der Unveränderlichkeit der Verhältnisse, in denen sich die Elemente

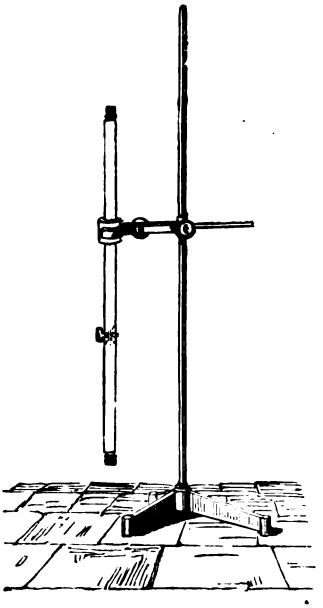
wenn sie Verbindungen eingehen, mit einander gesellen und 2) der völligen Einbusse ihrer charakteristischen Eigenschaften, welche die Elemente bei dem Uebergange in Verbindungen erleiden. Wasserstoff und Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff lassen sich in jedem beliebigen Verhältnisse miteinander mischen, ohne dass die jedem Elemente zugehörigen Eigenschaften aufhörten erkennbar zu sein; in den Verbindungen dagegen, welche wir beziehungsweise Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Ammoniak nennen, sind die Elemente in ganz bestimmten, unter allen Bedingungen sich gleichbleibenden Verhältnissen verbunden und haben, was ihre Eigenschaften anlangt, Veränderungen erlitten, welche, wie uns der Versuch gelehrt hat, nicht grösser gedacht werden könnten.

Diese Beständigkeit der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, diese Verschiedenheit ihrer Eigenschaften von den Eigenschaften ihrer Elemente, hat sich bis jetzt ohne Ausnahme in allen Fällen bewahrheitet. Was zunächst die Unveränderlichkeit der Verhältnisse anlangt, in denen die Elemente bei ihrer Vereinigung zu Verbindungen zusammentreten, so findet dieselbe in der Bildung der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers die schlagendste Veranschaulichung. Zu ihrer Bethätigung bedienen wir uns einer Röhre, welche durch einen Glashahn in zwei Abtheilungen von ungleichem Inhalt getheilt ist (Fig. 61 a. f. S.). Mit diesem Apparate, dessen beide Enden durch Glasstöpsel geschlossen sind, wollen wir zwei Versuche anstellen.

In dem ersten Versuch füllen wir die kürzere Abtheilung, welche nur etwa den halben Rauminhalt der längeren hat, mit trockenem Wasserstoffgas, die längere mit trockenem Chlorgas. Nun wird der Hahn geöffnet und der Apparat der Einwirkung des zerstreuten Tageslichts ausgesetzt. Die beiden Gase mischen sich nach und nach und beginnen sich zu verbinden. Zur Vollendung der Reaction lässt man die Röhre einige Minuten lang vom directen Sonnenlichte bestrahlen. Oeffnet man jetzt die Röhre unter Wasser, so steigt die Flüssigkeit und erfüllt genau den doppelten Raum der kürzeren

Abtheilung. Das rückständige Gas ist Chlor, dessen Volum sich jedoch in Folge der Löslichkeit dieses Gases in Wasser schnell vermindert.

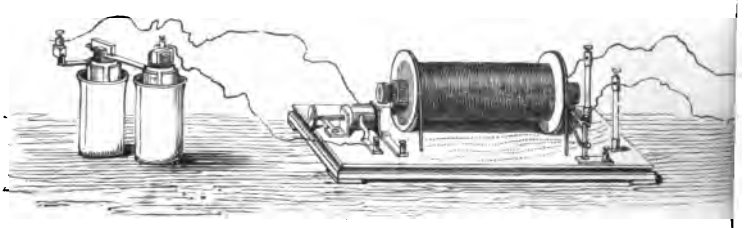
Fig. 61.



In dem zweiten Versuche füllen wir die kürzere Abtheilung mit Chlor, die längere mit Wasserstoff und lassen die Gase gerade wie vorher unter dem Einflusse des Lichtes aufeinander wirken. Das Wasservolum, welches nunmehr in den Apparat eindringt, ist dem vorher beobachteten vollkommen gleich. Das rückständige Gas ist aber diesmal Wasserstoff.

In diesen entgegengesetzten Versuchen haben sich Wasserstoff und Chlor, obwohl nach ganz verschiedenen Verhältnissen miteinander gemischt, dennoch in demselben Ver-

Fig. 62.

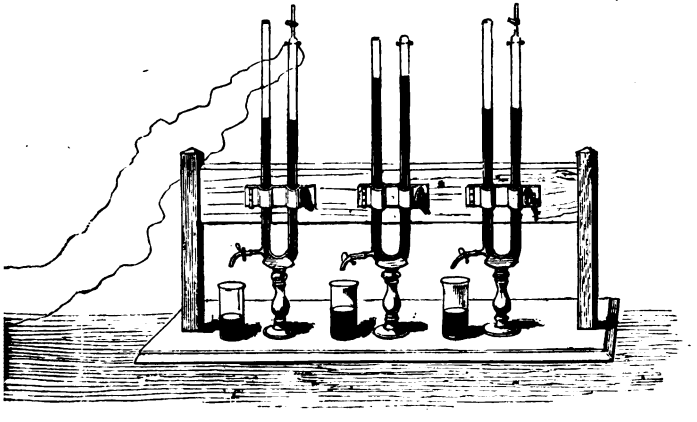


hältniss miteinander vereinigt; der Ueberschuss, ob des einen, ob des anderen Gases, hat sich an der Verbindung nicht betheiligt.

Ganz ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei der Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff.

In diesem Falle dienen uns drei U-Röhren, welche mit Funkendrähten und Ablassröhren versehen, im Uebrigen aber den früher angewendeten ganz ähnlich sind. Sie sind mit Quecksilber gefüllt und an einem geeigneten Gestelle befestigt (Fig. 62). Durch Elektrolyse des Wassers in dem bereits beschriebenen Apparate (vergl. S. 27) erhalten wir eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse, wie die beiden Gase im Wasser vorhanden sind. Von dieser Mischung lassen wir in den geschlossenen Schenkel einer jeden der drei U-Röhren eine etwa 8 bis 9 Centimeter hohe Säule steigen, deren Volum, wenn das Quecksilber nach gewohnter Art in beiden Schenkeln ins Niveau gebracht worden ist, durch Kautschukringe bezeichnet wird. In die eine der U-Röhren leiten wir überdies Wasserstoff, in die andere noch etwas Sauerstoff; diese zugefügten Volume werden alsdann gleichfalls durch Kautschukringe angemerkt.

Fig. 62.



Von den drei U-Röhren enthält jetzt die eine — in unserem Versuche die mittlere — eine Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff, wie sie die Elektrolyse des Wassers liefert, die zweite

dieselbe Mischung mit einem Zusatz von Wasserstoff, die dritte endlich dieselbe Mischung nochmals, aber mit einem Zusatz von Sauerstoff. Nunmehr lassen wir, um die Wasserbildung zu bewerkstelligen, den elektrischen Funken nacheinander durch die drei Röhren springen, deren Mündungen wir zur Verminderung der Erschütterung zuvor durch Korke verschlossen haben. Nach Entfernung der Korke zeigt es sich, dass in der mittleren Röhre jede Spur von Gas verschwunden ist; das Quecksilber erfüllt die Röhre bis in die äusserste Kuppe hinauf. In der zweiten und dritten Röhre dagegen sind Gasvolume zurückgeblieben, welche sich nach geeigneter Einstellung des Quecksilberniveaus als den nachträglich zugesetzten Volumen gleich erweisen, und welche man beim Ausströmen aus den für diesen Zweck angebrachten Glashähnen mittelst der oft erprobten Methoden als Wasserstoff und Sauerstoff erkennt.

Man sieht also, dass sich in den drei Versuchen Wasserstoff und Sauerstoff ausschliesslich in dem Verhältnisse verbunden haben, in welchem sie ursprünglich aus dem Wasser entwickelt wurden. Der nachträglich zugeführte Ueberschuss von Wasserstoff oder Sauerstoff ist bei der Wasserbildung unbetheiligt geblieben.

Die wesentliche Veränderung, welche die Eigenschaften der Elemente bei ihrem Uebergange in chemische Verbindungen erleiden, ergab sich schon zur Genüge aus unseren früheren Versuchen.

Es würde schwer sein, ein lehrreicheres Beispiel solcher Veränderungen anzuführen, als uns in der Umwandlung einer Mischung von Wasserstoff und Chlor in Chlorwasserstoffsäure bereits bekannt geworden ist. In der Mischung der beiden Gase, wie sie die Elektrolyse liefert, lässt sich der Charakter einer jeden der beiden elementaren Bestandtheile mit Leichtigkeit erkennen. Die Mischung zeigt die Fundamentaleigenschaft des Wasserstoffs, sie ist entzündlich. Die gelbe Farbe des Chlors, sein Geruch, seine Bleichkraft sind nicht weniger wahrnehmbar. Behandelt man die Mischung mit Wasser, so

wird der lösliche Bestandtheil verschluckt, Farbe, Geruch und Bleichkraft werden schwächer und schwächer, bis zuletzt der farblose, geruch- und geschmacklose Wasserstoff zurückbleibt. Nun werde die Mischung nach einer der uns bereits geläufigen Methoden in eine chemische Verbindung verwandelt, und statt des gelblich-grünen, bleichenden, erstickend riechenden, in Wasser nur wenig löslichen Chlors, statt des geruch- und geschmacklosen, brennbaren Wasserstoffs, haben wir ein farbloses Gas, welches nicht mehr die geringste Bleichkraft besitzt, von Wasser mit Begierde verschluckt wird, stechenden Geruchs und Geschmacks und vollkommen unentzündlich.

In ganz ähnlicher Weise bieten sich uns bei flüchtiger Vergleichung der Eigenschaften des Wasserstoffs und Sauerstoffs mit denen des aus ihnen entstandenen flüssigen Wassers Verschiedenheiten, welche nicht grösser gedacht werden können; aber selbst in dem Wassergas sind die Fundamentaleigenschaften des Wasserstoffs (Endzündlichkeit) und des Sauerstoffs (Fähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten), gänzlich verloren gegangen.

Nicht weniger auffallend ist die Umwandlung in den Eigenschaften des Wasserstoffs und Stickstoffs, wenn sich diese Gase zu Ammoniak vereinigen. Zwei elementare Gase, geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, ohne irgend welche Einwirkung auf Pflanzenfarben, liefern bei ihrer Vereinigung eine gasförmige Verbindung von stechendem Geruch und Geschmack, fähig, geröthetem Lackmuspapier die ursprüngliche Farbe wiederzugeben, und so ausserordentlich löslich in Wasser, dass diese Flüssigkeit in ein mit Ammoniak erfülltes Gefäss wie in einen luftleeren Raum hineinstürzt.

Die vorstehend erwähnten Thatsachen charakterisiren mit hinreichender Schärfe den Unterschied zwischen mechanischer Mischung und chemischer Verbindung. In mechanischer Mischung können die Elemente nach allen Verhältnissen zusammentreten, in chemischer Verbindung sind sie in bestimmten unwandelbaren Verhältnissen dem Volum und Gewicht nach miteinander vereinigt. Eine mechanische Mi-

schung zeigt die mittleren Eigenschaften der Bestandtheile, in der chemischen Verbindung sind die Eigenschaften der Elemente erloschen, ihre Individualität ist in der Bildung eines neuen Körpers mit neuen Eigenschaften untergegangen.

Die Erkenntniss der Unterschiede zwischen mechanischer Mischung und chemischer Verbindung führt uns naturgemäss zur Untersuchung der Bedingungen, unter denen sich erstere in letztere verwandeln. Auch in diesem Falle bietet uns die Bildung der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers willkommene Anhaltspunkte.

Eine mechanische Mischung von Wasserstoff und Chlor, wie sie die Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure liefert, lässt sich bei sorgfältigem Ausschluss des Lichtes beliebig lange aufbewahren, ohne die geringste Veränderung zu erleiden. Unter dem Einflusse des gewöhnlichen zerstreuten Tageslichtes vollendet sich der Uebergang der mechanischen Mischung in die chemische Verbindung im Verlauf von wenigen Stunden. Directes Sonnenlicht sowie gewisse künstliche Lichtquellen von hoher Intensität bewirken die Umwandlung augenblicklich (vergl. S. 50), die Verbindung erfolgt alsdann unter heftiger Explosion, welche nicht selten die Gefässe zertrümmert. Endlich lässt sich die augenblickliche Vereinigung auch noch durch Annäherung eines brennenden Körpers oder durch das Ueberspringen des elektrischen Funkens bewerkstelligen. Auch in diesen Fällen findet sie unter explosionsartigen Erscheinungen statt.

Die Verwandlung einer mechanischen Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff in die chemische Verbindung Wasser erfolgt nicht ganz so leicht. Es ist bis jetzt nicht gelungen, die Vereinigung der beiden Gase durch die Einwirkung des Sonnenlichtes zu bewerkstelligen. Allein bei Annäherung eines brennenden Körpers oder beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens wird die Mischung alsbald unter Verpuffung in Wasser verwandelt.

Hiernach scheint es, dass sich mechanische Mischungen häufig durch die Einwirkung des Lichtes, noch häufiger durch

die der Wärme in chemische Verbindungen verwandeln. Die beim Studium der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers erworbenen Erfahrungen lassen sich leider nicht durch eine ähnliche Prüfung des Ammoniaks erweitern, da wir, wie bereits bemerkt, kein Mittel besitzen, um eine Mischung von Wasserstoff und Stickstoff in die chemische Verbindung Ammoniak überzuführen. Allein gerade dieses ausnahmsweisen Verhaltens wegen verdient hier ausdrücklich hervorgehoben zu werden, dass die Bedingungen, welche die Bildung der Chlorwasserstoffsäure und des Wassers aus einer mechanischen Mischung ihrer Elementarbestandtheile veranlassen, in einer zahllosen Reihe von Fällen zu ähnlichen Ergebnissen führen und dass es zumal die Wärme ist, welche bei der Bildung chemischer Verbindungen eine Hauptrolle spielt.

Wenn wir später zu dem speciellen Studium der einzelnen Elemente übergehen, werden wir häufig auf die Bedingungen zurückkommen müssen, unter denen sich chemische Veränderungen vollenden. Es wird sich uns alsdann auch Gelegenheit bieten, die merkwürdigen Erscheinungen in den Kreis unserer Betrachtung zu ziehen, welche, wie die in verschiedenen unserer Versuche beobachtete Entwickelung von Wärme und Licht, die Bildung chemischer Verbindungen begleiten.

# IV.

Chemische Symbole. — Wesen und Bedeutung derselben. — Graphische Symbole, buchstaben- und zahlenführende. — Zusammenstellung derselben in Gleichungen. Daraus abgeleitete Formeln. — Uebersicht der in chemischen Formeln enthaltenen Erfahrungen. — Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Ammoniak als Typen chemischer Verbindungen. — Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure. Ihre Ableitung von dem Chlorwasserstoffsäure-Typus. — Gewichtsanalyse und Volumgewichte dieser Verbindungen. — Volumgewichte des Brom- und Jodgases. — Schwefel- und Selenwasserstoff; ihre Ableitung vom Wasser-Typus. — Gewichtsanalyse und Volumgewichte dieser Verbindungen. — Volumgewichte des Schwefel- und Selengases.

Die Thatsachen, welche wir bezüglich der Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks durch den Versuch ermittelt haben, lassen sich klar und bündig in wenigen glücklich gewählten Symbolen zusammenfassen, und es ist diese symbolische Darstellung ein so unschätzbares Hülfsmittel der chemischen Forschung, eine so unentbehrliche Stütze der chemischen Nomenclatur geworden, dass wir unter den mannigfaltigen Gegenständen, die schon jetzt unsere Aufmerksamkeit dringend beanspruchen, der chemischen Zeichensprache mit Fug und Recht den Vorrang einräumen.

Werden gleiche Volume Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff (unter denselben Bedingungen der Temperatur und des Drucks gemessen) durch gleiche Quadrate dargestellt, in welche man die Anfangsbuchstaben dieser Elemente, H für Wasserstoff (*Hydrogenium*), Cl für Chlor, O für Sauerstoff (*Oxygenium*) und N für Stickstoff (*Nitrogenium*), eingeschrieben hat, so lässt sich die volumetrische Zusammensetzung

der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks in folgender Weise ausdrücken:

Chlorwasserstoffsäure.

| H | Cl |
|---|---|

Wasser.

| H | |
|---|---|
| H | O |

Ammoniak.

| H | | |
|---|---|---|
| H | N | |
| H | | |

Verzeichnet man in diesen symbolischen Quadraten die Volumgewichte der Elemente statt der Anfangsbuchstaben ihrer Namen, so erhält man eine Reihe zahlenführender Symbole, welche, den buchstabenführenden gegenübergestellt, die folgenden lehrreichen Gleichungen liefern, einerseits die Volume, andererseits die Gewichte bezeichnend, nach denen sich die Elemente miteinander verbinden.

Chlorwasserstoffsäure.

| H | Cl | = | 1 | 35,5 |
|---|---|---|---|---|

Wasser.

| H | | = | 1 | |
|---|---|---|---|---|
| H | O | | 1 | 16 |

Ammoniak.

| H | | | = | 1 | |
|---|---|---|---|---|---|
| H | N | | | 1 | 14 |
| H | | | | 1 | |

Hiermit ist der Uebergang von der Zusammensetzung dem Volum nach zur Zusammensetzung dem Gewichte nach gegeben; wir brauchen nur die Zahlen in jeder der drei Quadratgruppen zu addiren:

$$\begin{array}{rl} 1 + & 35{,}5 = 36{,}5 \\ 1 + 1 + & 16 = 18 \\ 1 + 1 + 1 + & 14 = 17 \end{array}$$

um die Zusammensetzung dem Gewichte nach beziehungsweise von 36,5 Theilen Chlorwasserstoffsäure, 18 Thln. Wasser und 17 Theilen Ammoniak zu erfahren. Aus diesen Zahlen folgt dann die procentische Zusammensetzung der drei genannten Verbindungen ohne Weiteres durch einfachste Rechnung. Für die Chlorwasserstoffsäure hat man:

$$\begin{array}{rl} 36{,}5 : 1 = 100 : x & \\ x = \frac{100}{36{,}5} = & 2{,}74 \text{ Thle Wasserstoff,} \\ \text{und } 100 - 2{,}74 = & 97{,}26 \text{ Thle Chlor,} \\ \text{enthalten in} & 100{,}00 \text{ Thln Chlorwasserstoffs.} \end{array}$$

Für das Wasser:

$$\begin{array}{rl} 18 : 2 = 100 : y & \\ y = \frac{200}{18} = & 11{,}11 \text{ Thle Wasserstoff,} \\ \text{und } 100 - 11{,}11 = & 88{,}89 \text{ Thle Sauerstoff,} \\ \text{enthalten in} & 100{,}00 \text{ Thln Wasser.} \end{array}$$

Und endlich für das Ammoniak:

$$\begin{array}{rl} 17 : 3 = 100 : z & \\ z = \frac{300}{17} = & 17{,}64 \text{ Thle Wasserstoff,} \\ \text{und } 100 - 17{,}64 = & 82{,}36 \text{ Thle Stickstoff,} \\ \text{enthalten in} & 100{,}00 \text{ Thln Ammoniak.} \end{array}$$

Gewöhnen wir uns daran, im Gedächtnisse das Volumgewicht der Elemente mit den Anfangsbuchstaben ihrer Namen zu verknüpfen, so treten uns sämmtliche so eben betrachtete Thatsachen aus den drei einfachen symbolischen Formeln entgegen, welche wir zu Anfange des Vortrags aufgestellt haben.

Es bedarf jedoch noch eines weiteren Schrittes, um in

ebenso klarer und bündiger Weise die Volumgewichte (specif. Gewichte) der drei in Rede stehenden Verbindungen, auf Wasserstoff als Einheit bezogen, auszudrücken.

Zu dem Ende erinnern wir uns der versuchlich festgestellten Thatsachen, und zwar 1) dass Wasserstoff und Chlor sich ohne Verdichtung zu Chlorwasserstoffsäure verbinden, dass 2) das Volum des Wassergases nur zwei Dritttheile des Volums der Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff einnimmt, aus denen es entstanden ist, dass endlich 3) die Bildung des Ammoniaks die Verdichtung der Bestandtheile auf die Hälfte des Volums bedingt, welches diese Bestandtheile vor der Verbindung einnahmen.

Diese Thatsachen finden in folgenden graphischen Gleichungen ihren Ausdruck:

Chlorwasserstoffsäure.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H 1 | + | Cl 35.5 | = | HCl 36.5 |
| 1 Vol. | + | 1 Vol. | = | 2 Vol. |

Wasser.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H 1<br>H 1 | + | O 16 | = | $H_2O$ 18 |
| 2 Vol. | + | 1 Vol. | = | 2 Vol. |

Ammoniak.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H 1<br>H 1<br>H 1 | + | N 14 | = | $H_3N$ 17 |
| 3 Vol. | + | 1 Vol. | = | 2 Vol. |

Diese symbolischen Gleichungen zeigen uns auf einen Blick, wie verschiedene Gewichte dieser Verbindungen

unter denselben Bedingungen der Temperatur und des Drucks in gleichem Raume enthalten sind; sie zeigen uns ferner das Verhältniss dieser Gewichte zu den Gewichten gleicher Volume der elementaren Bestandtheile. In anderen Worten: Wenn wir das Volumgewicht des Wasserstoffgases = 1 setzen, so ist

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| das doppelte Volumgew. | | des | Chlorwasserstoffsäuregases | 36,5 |
| „ | „ | „ | Wassergases | 18 |
| „ | „ | „ | Ammoniakgases | 17 |

und wir haben offenbar diese doppelten Volumgewichte nur zu halbiren, um die einfachen Volumgewichte, die specifischen Gewichte der drei Verbindungen, auf den Wasserstoff als Einheit bezogen, zu erhalten:

$\frac{36,5}{2} = 18,25 =$ Vol.-Gew. od. spec. Gew. d. Chlorwasserstoffs.

$\frac{18}{2} = 9 =$ „ „ des Wassergases.

$\frac{17}{2} = 8,5 =$ „ „ des Ammoniaks.

Sind diese Volumgewichte und Verdichtungsverhältnisse mit Hülfe der zahlenführenden Quadrate dem Gedächtniss einmal eingeprägt, so dürfen wir die graphische Darstellung getrost fallen lassen, und die Summe unserer auf dem Wege des Versuchs bezüglich der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks, erworbenen Erfahrungen spiegelt sich in folgenden knappen Formeln:

$$HCl = 2 \text{ Vol.}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O \text{ oder } H_2O = 2 \text{ Vol.}$$

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N \text{ oder } H_3N = 2 \text{ Vol.}$$

Die ganze Wichtigkeit dieser Formeln erhellt, wenn wir

nochmals kurz die Verhältnisse zusammenfassen, über welche sie uns Aufschluss gewähren.

Wir lernen aus ihnen:

1. Namen und Zahl der Elemente, welche sich an der Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks betheiligen.

2. Die Verhältnisse, in denen die Elemente in diesen Verbindungen dem Volum nach vereinigt sind.

3. Die Verhältnisse, in denen die Elemente darin dem Gewichte nach verbunden sind.

4. Die Verhältnisse der Volume der drei Verbindungen nach ihrer Bildung zu den Volumen ihrer bezüglichen Bestandtheile vor der Vereinigung.

5. Die Volumgewichte oder specifischen Gewichte der drei Verbindungen im Gas- oder Dampfzustande auf Wasserstoff als Einheit bezogen.

Die Volum- und Gewichts-Verhältnisse, welche in den Formeln der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks

$$HCl, \quad H_2O \quad \text{und} \quad H_3N$$

ihren Ausdruck finden, gewinnen, wie gross immer das ihnen eigenthümliche Interesse sein möge, eine ungleich höhere Bedeutung, wenn wir sie als Typen, als Modelle eben so vieler Gruppen von Verbindungen kennen lernen, jede Gruppe, man könnte sagen, in derselben Form gegossen, wie ihr Prototypus, und deshalb die Eigenthümlichkeiten der Structurverhältnisse dieses Vorbildes in getreuer Nachbildung wiedergebend. Es sind diese analogen Körper, welche nunmehr unsere Betrachtung fordern. Im Laufe unserer bisherigen Studien, welche der Erforschung der Prototypen gewidmet waren, liessen wir es uns angelegen sein eine jede der sich entwickelnden Anschauungen durch den Versuch zu bethätigen. In ganz ähnlicher Weise könnten wir nun auch die Structur der analogen Körper, welche uns zunächst interessiren, experimentell begründen; allein unsere Bewegung würde schwerfällig werden und wir liefen Gefahr, von dem eigent-

lichen Ziele unserer Aufgabe zu weit abzukommen, wollten wir auch jetzt noch jede neue Thatsache, welche in den Kreis unserer Betrachtung eintritt, durch den Versuch belegen. Beim Erwerbe wissenschaftlicher Erfahrung hat man jederzeit Vieles auf das glaubwürdige Zeugniss Anderer hin gelten zu lassen, und wir, wie die Jünger anderer Naturwissenschaften, müssen uns für den Augenblick bei dem Studium vieler uns interessirenden Thatsachen auf die anerkannten Archive der Wissenschaft verlassen, indem wir uns vorbehalten, später an geeigneter Stelle einige der mittlerweile auf Treu und Glauben angenommenen Resultate durch den Versuch zu bestätigen.

Unter den später zu betrachtenden Elementen werden wir mit zweien bekannt werden, dem Brom und dem Jod, welche sich ihrem ganzen Verhalten nach unzweideutig neben das Chlor stellen. Wie das Chlor vereinigen sich das Brom und das Jod mit dem Wasserstoff: die gebildeten Verbindungen, die Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure, sind in Wasser lösliche Gase, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Chlorwasserstoffsäure besitzen und offenbar nach demselben Typus gebildet sind.

In ganz ähnlicher Weise bieten die beiden Elemente Schwefel und Selen ganz unverkennbare Analogien mit dem Sauerstoff; es sind zumal die gasförmigen Verbindungen derselben mit dem Wasserstoff, der Schwefelwasserstoff und Selenwasserstoff, welche, obwohl in vielen Eigenschaften von dem Sauerstoffwasserstoff verschieden, dennoch den chemischen Charakter des Wassers in so unzweideutiger Weise wiedergeben, dass Niemand Bedenken trägt, diesen drei Körpern dieselbe Construction beizulegen.

In dem Phosphor und Arsen endlich werden wir zwei Elemente kennen lernen, die sich in vielen Beziehungen an den Stickstoff anreihen. Auch hier sind es wieder die gasförmigen Wasserstoffverbindungen dieser Elemente, der Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff, deren Analogie mit dem Ammoniak am unzweifelhaftesten hervortritt. Denn so ver-

schieden sich auch diese drei Verbindungen auf den ersten Blick darstellen, so zeigt sich doch bei genauerer Erforschung eine so grosse Aehnlichkeit in der Structur derselben, dass Phosphor- und Arsenwasserstoff ganz allgemein dem Ammoniak-Typus angereiht werden.

Versuchen wir es, Schritt für Schritt, den Betrachtungen zu folgen, welche die Chemiker zur Auffassung dieser typischen Beziehungen geführt haben.

Ist unsere Annahme einer analogen Construction der Chlor-, der Brom- und der Jodwasserstoffsäure berechtigt, so muss in 2 Vol. Brom- und Jodwasserstoffsäure, 1 Vol. Wasserstoff verbunden sein beziehungsweise mit 1 Vol. Bromgas und Jodgas. Diese Voraussetzung hat denn auch der Versuch auf das unzweifelhafteste bestätigt, obwohl derselbe der eigenthümlichen Natur des Broms und Jods halber eine andere Form angenommen hat, als dies bei der Chlorwasserstoffsäure der Fall war.

Das Chlor ist, wie wir gesehen haben, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und eignet sich daher für die volumetrische Methode der Bestimmung, welche wir bei seiner Untersuchung wählten. Ganz anders verhalten sich Brom und Jod. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das erstere Element ein flüssiger, das letztere ein starrer Körper. Die volumetrische Bestimmung der Brom- und Jodmenge, welche beziehungsweise in dem Brom- und Jodwasserstoffe enthalten sind, würde daher mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein. Es ist deshalb zweckmässig, bei dem Studium der Zusammensetzung dieser Körper statt der volumetrischen, die Gewichtsanalyse in Anwendung zu bringen. Die Analogie der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit der Chlorwasserstoffsäure lässt sich in der That mittelst der Wage ebenso befriedigend nachweisen, als dies durch directe volumetrische Bestimmung geschehen könnte.

Der vorliegende ist der erste Fall, in dem wir uns dieser indirecten Methode zur Ermittlung von Volum-Beziehungen be-

dienen. Allein im weiteren Verlauf unserer Untersuchung werden wir finden, dass in bei weitem der Mehrzahl von volumetrischen Aufgaben die Wage unser sicherster Führer ist, während in vielen Fällen die Lösung auf keinem anderen Wege möglich ist. Die Methode, Volumverhältnisse durch Gewichtsbestimmungen festzustellen, verdient deshalb schon jetzt unsere volle Beachtung. Es würde uns jedoch zu weit von dem vorgesteckten Ziele abführen, wollten wir es hier versuchen, wenn auch nur im flüchtigsten Umrisse, ein Bild der Gewichtsanalyse zu geben und die zahlreichen, nur selten ganz einfachen, fast immer umständlichen und verwickelten Wege betrachten, auf denen der Chemiker die einzelnen Bestandtheile einer Verbindung nach einander ausscheidet und auf die Wage bringt. Auch gelingt es nicht diese Methode der Forschung in rasch zum Ziele führenden Versuchen zu veranschaulichen, wie sie doch für unsere gemeinschaftlichen Untersuchungen allein geeignet sind, und wie sie die bisher angewendete Volumanalyse in den meisten Fällen gestattete. Die Operationen, deren sich die Gewichtsanalyse bedient, sind in der Regel viel zu mannigfaltig und zeitraubend, und beanspruchen zu viel Aufmerksamkeit, als dass sie sich in der knapp zugemessenen Zeit, und mit den beschränkten Mitteln, einer Vorlesung befriedigend ausführen liessen. Die nähere Bekanntschaft mit den Methoden der Gewichtsanalyse bleibt daher zweckmässig einer späteren Periode vorbehalten, in welcher uns die Beschäftigung im Laboratorium geeignete Bedingungen für solche Studien bietet. Für den Augenblick müssen wir uns begnügen, die Ergebnisse der Gewichtsanalyse für die besonderen Zwecke unserer Untersuchung zu benutzen.

Die Aufgabe, welche uns gegenwärtig beschäftigt, ist das vergleichende Studium der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Die Gewichtsanalyse hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| In der Chlorwasserstoffsäure | ist 1 Gew. Thl | 35,5 | Gew. Thln | Chlor. |
| Bromwasserstoffsäure | Wasserstoff | 80 | „ | Brom. |
| Jodwasserstoffsäure | verbunden mit | 127 | „ | Jod. |

In welcher Weise zeigt sich in diesen Ergebnissen der Gewichtsanalyse die Analogie der volumetrischen Zusammensetzung der Brom- und Jodwasserstoffsäure mit der Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure?

Wir haben gesehen, dass

1 Gew. Thl Wasserstoff + 35,5 Gew. Thle Chlor = 36,5 Gew. Thle Chlorwasserstoffsäure,

und wir wissen gleichfalls, dass die so erhaltenen 36,5 Gew. Thle Chlorwasserstoffsäure genau den doppelten Raum der Volumeinheit Wasserstoff erfüllen. Die Zahl 36,5 repräsentirt also das doppelte Volumgewicht der Chlorwasserstoffsäure und es berechnet sich somit das einfache Volumgewicht oder das Volumgewicht auf Wasserstoff als Einheit bezogen, das heisst das specifische Gewicht der Chlorwasserstoffsäure, zu $\frac{36,5}{2} = 18,25$.

Wenn wir für die Brom- und Jodwasserstoffsäure eine ähnliche Construction annehmen, so ergeben sich

1 Gew. Thl Wasserstoff + 80 Gew. Thle Brom = 81 Gew. Thle Bromwasserstoffsäure = 2 Vol.; und das Volumgewicht der Bromwasserstoffsäure = $\frac{81}{2} = 40,5$; ferner

1 Gew. Thl Wasserstoff + 127 Gew. Thle Jod = 128 Gew. Thle Jodwasserstoffsäure = 2 Vol.; und das Volumgewicht der Jodwasserstoffsäure = $\frac{128}{2} = 64$.

Der Versuch hat nun diese Annahme auf das Unzweideutigste bestätigt, denn die experimentale Bestimmung der beiden Volumgewichte hat in der That Ergebnisse geliefert, welche mit den durch Rechnung gefundenen Zahlen übereinstimmen.

Wir erinnern uns endlich, dass das Gewicht Chlor, (35,5), welches sich mit 1 Gew. Thl Wasserstoff verbindet, um 2 Vol. Chlorwasserstoffsäure zu bilden, das Volumgewicht des Chlors ist. Besitzen die Brom- und Jodwasserstoffsäure eine analoge Constitution, so ist es klar, dass die Gewichte Brom (80) und Jod (127), welche sich beziehungsweise mit 1 Gew. Thl Wasserstoff vereinigen, um 2 Volume von einer jeden der beiden Säuren zu bilden, die Volumgewichte des Broms und des Jods im Gaszustande, kurz ausgedrückt, die Gasvolumgewichte (auch wohl Dampfdichten genannt) derselben darstellen müssen. Eine Vergleichung dieser Gasvolumgewichte ist natürlich nur bei Temperaturen möglich, so hoch oder höher als die, bei welcher der wenigst flüchtige Körper sich noch als Gas erhält; unter solchen Bedingungen ausgeführt, hat der Versuch ergeben, dass bei derselben Temperatur gewogen das Brom 80 mal, das Jod 127 mal schwerer ist als der Wasserstoff.

Diese Vergleichungen stellen es unzweifelhaft fest, dass Brom- und Jodwasserstoffsäure nach dem Typus der Chlorwasserstoffsäure construirt sind; und wenn wir daher die Volumgewichte des Bromgases und des Jodgases beziehungsweise durch Br = 80 und I = 127 darstellen, so lassen sich unsere Erfahrungen hinsichtlich der drei analog construirten Verbindungen in folgenden Diagrammen zusammenfassen.

Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H | + | Cl | = | HCl |

Zusammensetzung der Bromwasserstoffsäure.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H | + | Br | = | HBr |

Zusammensetzung der Jodwasserstoffsäure.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H | + | I | = | HI |

Und, indem wir die Diagramme durch knappe Formeln ersetzen, erhalten wir:

Für Chlorwasserstoffsäure . . H + Cl = HCl.
Für Bromwasserstoffsäure . . . H + Br = HBr.
Für Jodwasserstoffsäure . . H + I = HI.

Vergleichen wir den Schwefel- und Selenwasserstoff mit dem Wasser, so gelangen wir zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

2 Vol. Wassergas enthalten, wie wir gesehen haben, 2 Vol. Wasserstoff, vereinigt mit 1 Vol. Sauerstoff. Sind Schwefel- und Selenwasserstoff nach demselben Typus wie das Wasser construirt, so müssen wir in 2 Volum eines jeden dieser beiden Gase 2 Vol. Wasserstoff verbunden finden, beziehungsweise mit 1 Volum Schwefelgas und 1 Volum Selengas. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Da aber der Schwefel sowohl, wie das Selen bei gewöhnlicher Temperatur starre Körper sind, welche sich erst bei sehr hohen Wärmegraden vergasen, so haben die Chemiker auch in diesen Fällen die Gewichtsanalyse der Volumanalyse vorgezogen. Auf diese Weise sind nun folgende Ergebnisse erhalten worden:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Im Wasser | sind 2 Gew. Thle | 16 | Gew. Thln | Sauerstoff. |
| Schwefelwasserstoff | Wasserstoff | 32 | „ | Schwefel. |
| Selenwasserstoff | verbunden mit | 79 | „ | Selen. |

Und hieraus ergeben sich die Volumgewichte wie folgt:

Für das Wassergas

2 Gew. Thle Wasserstoff + 16 Gew. Thle Sauerstoff = 18 Gew. Thle Wasser = 2 Vol.; mithin das Volumgewicht des Wassergases $= \frac{18}{2} = 9$.

Für den Schwefelwasserstoff

2 Gew. Thle Wasserstoff + 32 Gew. Thle Schwefel = 34 Gew. Thle Schwefelwasserstoff = 2 Vol.; mithin das Volumgewicht des Schwefelwasserstoffs $= \frac{34}{2} = 17$.

Für den Selenwasserstoff

2 Gew. Thle Wasserstoff + 79 Gew. Thle Selen = 81 Gew. Thle Selenwasserstoff = 2 Vol.; mithin das Volumgewicht des Selenwasserstoffs $= \frac{81}{2} = 40{,}5$.

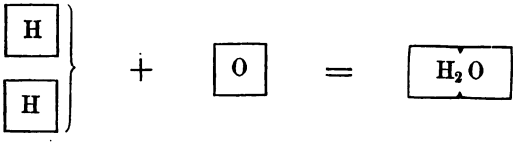
Diese Volumgewichte des Schwefel- und Selenwasserstoffs unter der Voraussetzung berechnet, dass die gedachten Verbindungen dem Wassertypus angehören, stimmen nun auf das Genaueste mit den auf dem Wege des Versuchs erhaltenen Zahlen.

Allein unsere früheren Untersuchungen (vergl. S. 54) haben uns auch gelehrt, dass das Gewicht Sauerstoff (16), welches im Wassergase mit 2 Gewichtstheilen (d. h. dem Gewichte von 2 Volum) Wasserstoff verbunden ist, das Volumgewicht des Sauerstoffs darstellt. Wenn Schwefel- und Selenwasserstoff in der That eine der des Wassers analoge Construction besitzen, so sind wir zu der Erwartung berechtigt, dass die Gewichte Schwefel (32) und Selen (79), welche sich mit zwei Gew. Thln Wasserstoff verbinden, auch die Volumgewichte beziehungsweise des Schwefelgases und des Selengases sind. In neuester Zeit sind diese Volumgewichte durch genaue Versuche ermittelt worden und es hat sich in der That ergeben, dass bei Temperaturen, bei welchen diese Elemente den vollkommenen Gaszustand annehmen, das Schwefelgas 32mal, das Selengas 79mal schwerer ist als der Wasserstoff.

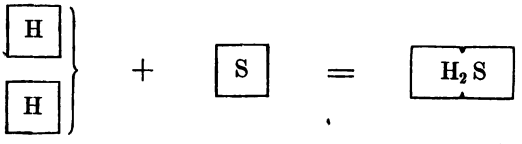
Die Analogie der Construction des Wassers, des Schwefelwasserstoffs und Selenwasserstoffs ist somit auf das Befriedigendste nachgewiesen; und wenn wir das Volumgewicht des Schwefelgases und des Selengases beziehungsweise durch S = 32 und Se = 79 darstellen, so lässt sich die Zusammensetzung der drei Verbindungen auf folgende Weise symbolisiren.

In Diagrammen:

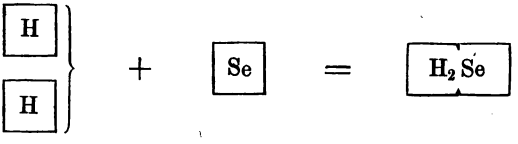
Zusammensetzung des Wassergases.




Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffs.




Zusammensetzung des Selenwasserstoffs.




In Formeln:

Für Wassergas . . . . . $2H + O = H_2O$.
Für Schwefelwasserstoff . . $2H + S = H_2S$.
Für Selenwasserstoff . . . . $2H + Se = H_2Se$.

Es bleibt uns jetzt noch zu erforschen übrig, ob sich in Uebereinstimmung mit unserer Erwartung die typische Construction des Ammoniaks in den Wasserstoffverbindungen des Phosphors und des Arsens wiederholt. Diese Untersuchung aber, an welche sich naturgemäss die weitere Entwickelung der chemischen Formelsprache anschliesst, muss einem besonderen Vortrage vorbehalten bleiben.

# V.

Chemische Symbole (Fortsetzung). — Phosphorwasserstoff. — Arsenwasserstoff. — Construction dieser Verbindungen nach dem Ammoniaktypus. — Gewichtsanalyse des Phosphor- und Arsenwasserstoffs. — Ihre Volumgewichte. — Ausnahmsweise Volumgewichte des Phosphorgases und des Arsengases. — Verbindungsgewichte des Phosphors und Arsens. — Weitere Entwicklung der chemischen Formelsprache. — Chemische Formeln als Mittel der Classification. Veranschaulichung chemischer Vorgänge durch Formeln. — Chemische Gleichungen. — Uebersetzung chemischer Formeln in Gewichte und Volume. — Gewichtsanalyse der Chloride, Oxide und Nitride des Natriums und Kaliums. — Verbindungsgewichte des Natriums und Kaliums.

Nachdem wir die Structur der Verbindungen untersucht haben, welche sich zweien unserer Prototypen anreihen, denjenigen nämlich, welche uns die Chlorwasserstoffsäure und das Wasser als Vorbilder erkennen lassen, bleibt uns jetzt noch übrig die Verbindungen, welche sich dem Ammoniaktypus unterzuordnen scheinen, eingehender Betrachtung zu unterwerfen. Es sind dies, wie bereits bemerkt, der Phosphorwasserstoff und der Arsenwasserstoff, und wir haben also zu erforschen, ob sich die Construction des Ammoniaks nach allen Richtungen hin in den Wasserstoffverbindungen des Phosphors und Arsens wieder auffinden lasse.

Zu diesem Ende ist festzuhalten, dass, während wir in 2 Vol. Chlorwasserstoff 1 Vol. Chlor mit 1 Vol. Wasserstoff, in 2 Vol. Wassergas hingegen 1 Vol. Sauerstoff mit 2 Vol. Wasserstoff verbunden fanden, der Versuch in 2 Vol. Ammoniak die Gegenwart von 1 Vol. Stickstoff in Verbindung mit 3 Vol. Wasserstoff nachgewiesen hat. Die Frage,

welche wir zu beantworten haben, ist mithin diese: Zeigt der Phosphorwasserstoff, der Arsenwasserstoff ähnliche Structurverhältnisse?

Auch hier ist es wieder die Gewichtsanalyse der wir die gewünschte Antwort verdanken. Durch die Wage ermittelt, hat sich die Zusammensetzung der drei betrachteten Verbindungen in folgender Weise herausgestellt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Im Ammoniak | sind 3 Gew. Thle | 14 Gew. Thln | Stickstoff |
| Phosphorwasserstoff | Wasserstoff ver- | 31 „ „ | Phosphor |
| Arsenwasserstoff | bunden mit | 75 „ „ | Arsen. |

Mit dem Volumgewichte des Ammoniaks und der Art seiner Berechnung sind wir bereits aus früheren Betrachtungen bekannt.

3 Gew. Thle Wasserstoff + 14 Gew. Thle Stickstoff = 17 Gew. Thle Ammoniak = 2 Vol.; mithin das Volumgewicht des Ammoniaks $= \frac{17}{2} = 8{,}5$.

Unter der Voraussetzung gleicher volumetrischer Construction des Phosphor- und Arsenwasserstoffs müssen sich die Volumgewichte dieser beiden Verbindungen ergeben, wie folgt.

Für den Phosphorwasserstoff:

3 Gew. Thle Wasserstoff + 31 Gew. Thle Phosphor = 34 Gew. Thle Phosphorwasserstoff = 2 Vol.; mithin das Volumgewicht des Phosphorwasserstoffs $= \frac{34}{2} = 17$.

Für den Arsenwasserstoff:

3 Gew. Thle Wasserstoff + 75 Gew. Thle Arsen = 78 Gew. Thle Arsenwasserstoff = 2 Vol.; mithin das Volumgewicht des Arsenwasserstoffs $= \frac{78}{2} = 39$.

Es sind dies in der That die Volumgewichte des Phosphor- und Arsenwasserstoffs, wie sie der Versuch geliefert hat.

So weit sich unsere Untersuchung also auf die bereits gebildeten Verbindungen erstreckt, zeigen die drei mit einander verglichenen Körper genau dieselben volumetrischen Structurverhältnisse.

Wenn wir aber von den fertigen Verbindungen auf die Volume der Elemente zurückgehen, welche sich an ihrer Bildung betheiligen, wenn wir die Volume dieser Elemente vor ihrer Vereinigung betrachten, so zeigt sich eine Abweichung, welche unsere ganze Aufmerksamkeit beansprucht.

Die Gewichtsmenge Stickstoff (14), welche mit 3 Gew. Thln Wasserstoff das Ammoniak bildet, ist, wie wir gesehen haben, das Volumgewicht des Stickstoffs. Ist die chemische Construction des Phosphor- und Arsenwasserstoffs der des Ammoniaks vollkommen analog, so müssen auch die mit 3 Gew. Thln Wasserstoff beziehungsweise im Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff vereinigten Gewichtsmengen Phosphor (31) und Arsen (75) die Volumgewichte des Phosphorgases und des Arsengases darstellen. In anderen Worten, die Verbindungsgewichte dieser Elemente müssen wie dies beim Stickstoff der Fall war, mit ihren Volumgewichten zusammenfallen.

Hier aber stossen wir auf die erste Ausnahme von einer Regel, welche bisher allgemein gültig zu sein schien.

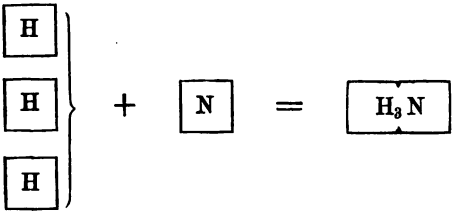
Die Volumgewichte des Phosphorgases, des Arsengases stimmen nicht mit den Zahlen (31 und 75) überein, welche beziehungsweise die Verbindungsgewichte dieser Elemente ausdrücken; Volum- und Verbindungsgewichte stehen aber, wie wir sogleich sehen werden in einfachstem Verhältniss zu einander. Vergleichen wir die Gewichte gleicher Volume Wasserstoff, Phosphor und Arsen, wie sie der Versuch unter Temperaturbedingungen ergiebt, unter denen die beiden letzteren, bei gewöhnlicher Temperatur starren Elemente sich vollständig vergasen, so zeigt es sich, dass das Phosphorgas nicht 31mal, das Arsengas nicht 75mal schwerer wiegt als das Wasserstoff, sondern dass diese Zahlen verdoppelt werden müssen, um sie mit den gefundenen Volumgewichten in Einklang zu bringen. In anderen Worten, das Volumgewicht des Phosphorgases ist nicht, wie sein Verbindungsgewicht, 31, sondern $31 \times 2 = 62$; das Volumgewicht des Arsengases nicht, wie sein Verbindungsgewicht, 75, sondern $75 \times 2 = 150$.

Dieses eigenthümliche Heraustreten aus einer Reihe von constant beobachteten Verhältnissen hat bis jetzt keine befriedigende Erklärung gefunden. Wir wissen nicht warum, bei so grosser Uebereinstimmung im Uebrigen, Verbindungsgewicht und Gasvolumgewicht bei dem Phosphor und Arsen nicht zusammenfallen, die Wasserstoffverbindungen dieser Elemente sich also dem Ammoniaktypus nicht mehr strenge unterordnen. Allein obwohl wir den Grund dieser Abweichungen nicht kennen, sind dieselben ihrem Wesen und Umfange nach darum nicht minder scharf ermittelt. Eine jede der drei betrachteten Verbindungen enthält in 2 Volumen 3 Vol. Wasserstoff, bei einer jeden derselben hat der Versuch genau das Volumgewicht geliefert, welches sich aus der Gewichtsanalyse berechnet; allein die Gewichtsmengen Stickstoff, Phosphor und Arsen, welche in den drei Verbindungen mit 3 Gew. Thln Wasserstoff zusammentreten, sind die Gewichte ungleicher Gasvolume der drei Elemente; das Gewicht Stickstoff (14) stellt ein Volum Stickstoff dar, während die Gewichte Phosphor (31) und Arsen (75) nur ein halbes Volum Phosphorgas, nur ein halbes Volum Arsengas ausdrücken. Diese vorwaltende Analogie und theilweise Abweichung in der Construction der drei Verbindungen spiegelt sich in folgenden Diagrammen, welche, wie man sieht, die Thatsachen von zwei Gesichtspunkten aus darstellen.

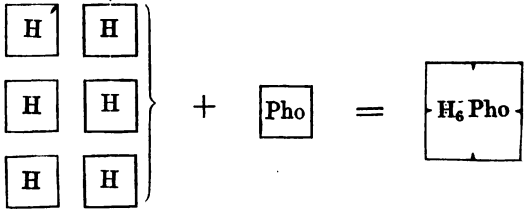
Für die erste Reihe sind die Gasvolumgewichte des Phosphors und des Arsens, die, wie wir gesehen haben, genau doppelt so gross sind wie ihre Verbindungsgewichte, als Ausgangspunkt der Betrachtung gewählt; die graphisch dargestellten Volume Phosphor- und Arsengas fallen auf diese Weise mit der Volumeinheit des Wasserstoffs, mit unserem Normalvolum zusammen. Diese Wahl bedingt aber die Verdoppelung nicht nur der drei in die Verbindung eintretenden Wasserstoffvolume, sondern auch der normalen Productvolume (2 Volumeinheiten) der Verbindungen, welche in den beiden Fällen gebildet werden. Wenn wir nun die Volumgewichte des Phosphorgases und Arsengases beziehungsweise durch die

Symbole Pho = 64 und Ars = 150 darstellen, so lässt sich dem Ammoniak gegenüber die Structur des Phosphor- und Arsenwasserstoffs in folgender Weise bildlich wiedergeben.

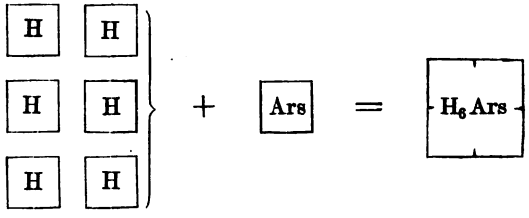
Zusammensetzung des Ammoniaks.




Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs.




Zusammensetzung des Arsenwasserstoffs.



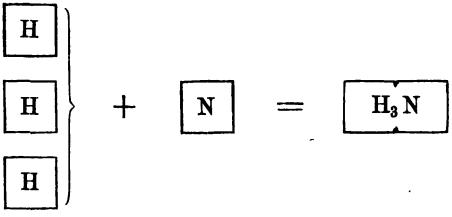

In Formeln dargestellt, führt diese Betrachtungsweise zu den Ausdrücken:

Für das Ammoniak $3H + N = H_3N$.
Für den Phosphorwasserstoff $6H + Pho = H_6Pho$.
Für den Arsenwasserstoff $6H + Ars. = H_6Ars$.

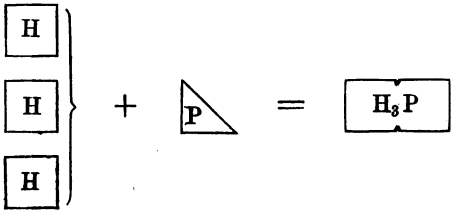
Für die zweite Reihe von Diagrammen wählen wir die

Verbindungsgewichte des Phosphors und Arsens als Ausgangspunkte, welche wir zu dem Ende, um sie von den Volumgewichten zu unterscheiden, beziehungsweise durch die Symbole P = 31 und As = 75 darstellen.

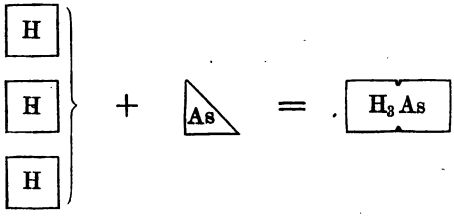
Zusammensetzung des Ammoniaks.




Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs.




Zusammensetzung des Arsenwasserstoffs.




Der Umrahmungen entkleidet, nehmen die Formeln folgende einfachste Gestalt an:

Für das Ammoniak $3H + N = H_3N$.
Für den Phosphorwasserstoff $3H + P = H_3P$.
Für den Arsenwasserstoff $3H + As = H_3As$.

Hier sind es, wie bereits bemerkt, nicht die Volum-

gewichte, sondern die Verbindungsgewichte des Phosphors und Arsens, welche der graphischen Darstellung zu Grunde gelegt sind. Die in der Zeichnung erscheinenden Volume Phosphorgas und Arsengas, sind also nur halb so gross als die Volumeinheit des Wasserstoffs, als unser Normalvolum. Diese Auffassung umgeht die Nothwendigkeit einer Verdoppelung der in die Verbindung tretenden Wasserstoffvolume sowie der Productvolume und führt zu einer Reihe einfacherer Ausdrücke, in denen P = 31 und As = 75 Gewichte bezeichnen, deren Halbvolumigkeit bei der bildlichen Darstellung in den Dreiecken vom halben Flächengehalt der Quadrate zur Anschauung kommt.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass beide Darstellungsweisen ganz dasselbe ausdrücken und dass uns keine derselben eine tiefere Einsicht in die chemische Structur der drei Verbindungen gewährt, als wir bereits durch den Versuch gewonnen haben, dessen Ergebniss beide in gleicher Weise versinnlichen. Die Darstellung in erster Reihe liesse sich als die biponderale (zweigewichtige), die in zweiter Reihe gegebene Darstellung als die semivolumetrische (halbräumliche) bezeichnen. Die letztere verdient in vieler Beziehung den Vorzug, da sich in ihr die drei Volumeinheiten Wasserstoff, sowie das normale Doppelvolum der gebildeten Verbindungen (das Productvolum) wiederfinden, während die veränderte Form des Mittelgliedes in den Formeln des Phosphor- und Arsenwasserstoffs, auf den ersten Blick unsere Aufmerksamkeit der wahren und einzigen Abweichung dieser Ausdrücke von der normalen Ammoniakformel zulenkt, nämlich der Halbvolumigkeit des Phosphor- und Arsengases dem Stickstoff gegenüber.

Wir werden später auf diesen exceptionellen Charakter der Phosphor- und Arsen-Verbindungen zurückkommen. Für jetzt prägen wir unserem Gedächtniss die Erfahrung ein, dass während die Symbole H, Cl, Br, I, O, S, Se und N, sowohl die Volumgewichte, als auch die Verbindungsgewichte be-

ziehungsweise des Wasserstoffs, des Chlors, des Bromgases, des Jodgases, des Sauerstoffs, des Schwefelgases, des Selengases und des Stickstoffs ausdrücken, die Symbole P und As wohl die Verbindungsgewichte, nicht aber die Volumgewichte des Phosphorgases und Arsengases darstellen, insofern letztere für diese Elemente gerade doppelt so gross sind, als die Verbindungsgewichte.

Obwohl nun durch diese Ausnahmen die Einheit unserer symbolischen Bezeichnungsweise eine Störung erleidet, so bleibt doch der praktische Werth und die wissenschaftliche Bedeutung dieser bewundernswerthen Zeichensprache, welche man nicht unpassend die Algebra der Chemie nennen könnte, vollkommen ungemindert.

Wenn wir bei der Betrachtung des Phosphors und Arsens für das Quadrat, welches das volle Volum darstellt, das Dreieck setzen, welches durch die diagonale Halbirung des Quadrates entsteht, so ist der halbvolumige Charakter dieser exceptionellen Elemente hinreichend bezeichnet, und alle übrigen Ausdrücke gestalten sich nach einer und derselben Regel.

Von der Wichtigkeit unserer symbolischen Formeln sind wir bereits durch zahlreiche Beispiele hinlänglich überzeugt; wären sie in der That keiner höheren Leistung fähig, als in gedrängter Form die elementare Structur einer Verbindung wiederzugeben, wir müssten sie zu den werthvollsten Forschungsmitteln zählen, welche der Chemiker besitzt.

Allein wie belehrend die einzelnen Formeln immer sind, wie scharf die Umrisse, in denen sie uns das Bild einer Verbindung skizziren, und wie lebhaft sie die Hauptzüge desselben dem Geiste einprägen, so tritt ihre Bedeutung doch noch viel glänzender zu Tage, wenn wir eine Reihe von Formeln nebeneinander studiren, wenn wir uns ihrer als Classificationsmittel bedienen. Indem wir die Formel einer gegebenen Verbindung nach einander mit einer jeden unserer typischen Formeln vergleichen, enthüllt sich uns schnell die Gruppe, welcher wir die Verbindung zuzuzählen haben, und

aus den chemischen Charakteren dieser Gruppe, die uns bekannt sind, erschliessen wir die wahrscheinlichen Eigenschaften des neu eingereihten Gliedes und die geeignete Methode seiner Untersuchung, deren Ergebniss wir nicht selten im Voraus zu bestimmen vermögen.

Es ist indessen doch wohl als Sprache, als Ueberlieferungsmittel, schnell zu schreiben, wie zu lesen, und fähig, dem Geiste in übersichtlichem Bilde vereint eine ganze Reihenfolge von Thatsachen vorzuführen, welche sich in Worten nur vereinzelt und stückweise hätten darstellen lassen, es ist vielleicht in ihrer, man möchte sagen, stenographischen Anwendung, dass sich der Werth chemischer Formeln zumal für praktische Aufgaben auf das glänzendste bethätigt.

Allein nicht nur den praktischen Anwendungen der Wissenschaft leisten die Formeln werthvolle Dienste. In der Hand des chemischen Forschers gestalten sie sich zu ebenso bündigem wie umfassendem Ausdrucke der von ihm beobachteten Gesetzmässigkeiten, werden sie endlich die abstracten Repräsentanten gewisser Zahlenverhältnisse, für welche man nur die concreten Werthe zu substituiren hat, um in jedem Falle ein klares Bild des Thatsächlichen zu gewinnen.

Für alle diese Zwecke lassen sich die chemischen Formeln wie gewöhnliche algebraische Ausdrücke behandeln. Die Symbole der verschiedenen Elemente, die Formeln der zusammengesetzten Körper verbinden wir miteinander durch die gewöhnlichen algebraischen Zeichen, durch das Additionszeichen $+$, das Multiplicationszeichen $\times$, das Subtractionszeichen $-$ und endlich das Gleichheitszeichen $=$.

Auf diese Weise gelangen wir zu chemischen Gleichungen, mit deren Hülfe sich die verwickeltsten Vorgänge der Chemie ebenso sicher als schnell durch ihre verschiedenen Phasen verfolgen lassen. Der Nutzen, welchen die chemische Forschung aus dieser Darstellungsweise zu ziehen vermag, ist nicht hoch genug anzuschlagen. Wir werden in der Folge sehen, wie die chemischen Gleichungen ganz eigentlich der

Prüfstein unseres Verständnisses sind, wie sich oft die Werthlosigkeit einer ganzen Auffassung alsbald ergiebt, wenn wir es versuchen, dieselbe in einer chemischen Gleichung zu fixiren, und wie andererseits eine glücklich hingeworfene Gleichung nicht selten zur Anstellung von Versuchen führt, denen wir die werthvollsten Ergebnisse verdanken.

Dem angehenden Chemiker kann daher das Studium der chemischen Formelsprache nicht früh und ernstlich genug empfohlen werden. Lange ehe seine Studien weit genug gediehen sind, um ihm ihre höhere wissenschaftliche Bedeutung zu enthüllen, sollten ihm die Formeln bereits ein unentbehrliches Hülfsmittel geworden sein, an denen er die Richtigkeit seiner Beobachtungen, die Klarheit und Schärfe seiner Schlüsse erprobt. Das Ergebniss eines Versuches lässt sich allerdings nicht selten in wohlgeordneter Gleichung darstellen, welche weit davon entfernt ist, den wahren Ausdruck der Erscheinung abzugeben, allein solange sich das Ergebniss unserer Beobachtung in einer Gleichung nicht fassen lässt, kann man mit Sicherheit annehmen, dass die Thatsachen entweder unvollständig, oder gar unrichtig beobachtet sind, dass man jedenfalls den Schlüssel zu ihrer wahren Interpretation noch nicht gefunden hat. Chemische Formeln und Gleichungen geläufig lesen und schreiben zu lernen, ist daher eine unserer ersten Aufgaben. Ihre glückliche Lösung setzt uns in den Besitz einer Sprache, deren freie Handhabung in späterer Periode die Beantwortung theoretischer sowohl, als praktischer Fragen aufs wesentlichste erleichtern wird.

Als Einleitung in das Studium dieser Sprache diene uns ein Rückblick auf die Reactionen, mit denen wir bereits bekannt geworden sind und von denen wir jetzt ein schärferes und umfassenderes Bild gewinnen, indem wir sie in chemischen Gleichungen wiedergeben.

Wir erinnern uns, welchen Vortheil wir für die Erforschung des Wassers und des Ammoniaks aus der starken Anziehung des Chlors für den Wasserstoff zogen, wie leicht sich die genannten Verbindungen, unter dem Einfluss dieser

kräftigen Anziehung spalteten, indem sich ihr Wasserstoff in Chlorwasserstoffsäure verwandelte, während beziehungsweise Sauerstoff und Stickstoff in Freiheit gesetzt wurden. In diesen Erscheinungen war die qualitative Zusammensetzung der beiden Verbindungen gegeben.

Allein um diese Umsetzungen in Gleichungen zu fassen, müssen wir einen Schritt weiter gehen; neben der qualitativen Erkenntniss bedürfen wir der quantitativen. Sorgfältige Versuche haben uns in ihren Besitz gesetzt. Die Chemiker haben mit Schärfe die Menge von Chlor bestimmt, welche zur Zersetzung gegebener Quantitäten von Wasser und Ammoniak erforderlich ist, die Menge von Chlorwasserstoffsäure, welche in beiden Fällen entsteht, endlich die Menge von Sauerstoff und Stickstoff, welche entbunden wird.

Die Summe dieser Erfahrungen ist in folgenden Gleichungen niedergelegt.

Zersetzung des Wassers durch Chlor.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O + Cl + Cl = HCl + HCl + O;$$

oder einfacher,

$$H_2O + 2Cl = 2HCl + O.$$

In dieser Gleichung spiegelt sich nicht nur das Qualitative, sondern auch das Quantitative der Reaction. Um die Gleichung zu lesen, haben wir für einen jeden Buchstaben den zugehörigen Namen, so wie das zugehörige Gewicht und Volum zu setzen, um das ganze Wesen der Reaction alsbald zu überschauen. Indem wir den Symbolen die betreffenden Zahlenwerthe unterlegen, also $H = 1$, $O = 16$, $Cl = 35{,}5$ setzen, erhalten wir:

$2 + 16 = 18$ Gew. Thle Wasser bedürfen zu ihrer Zersetzung $2 \times 35{,}5 = 71$ Gew. Thle Chlor; es werden gebildet $2 \times (1 + 35{,}5) = 73$ Gew. Thle Chlorwasserstoffsäure, während 16 Gew. Thle Sauerstoff frei werden.

Oder wir wollen die Gleichung mit Berücksichtigung der Volumverhältnisse lesen, welche sie darstellt. Wir lernen als-

dann, dass 2 Vol. Wasserdampf (das Verdichtungsproduct, wie die Formel gleichfalls andeutet, von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff) zerlegt werden von 2 Vol. Chlor; es werden gebildet $2 \times 2 = 4$ Vol. Chlorwasserstoffsäure, während 1 Vol. Sauerstoff in Freiheit gesetzt wird.

Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor.

$$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\} N + Cl + Cl + Cl = HCl + HCl + HCl + N;$$

oder einfacher,

$$H_3N + 3Cl = 3HCl + N.$$

Durch Substitution der betreffenden Werthe gestaltet sich diese Gleichung zu folgendem Ausdruck:

$$\underbrace{17 \text{ Gew. Thle Ammoniak}}_{2 \text{ Vol.}} + \underbrace{3 \times 35{,}5 \text{ Gew. Thle Chlor}}_{3 \text{ Vol.}}$$
$$= \underbrace{3 \times (1 + 35{,}5) \text{ Gew. Thle Chlorwasserstoffs.}}_{6 \text{ Vol.}} + \underbrace{14 \text{ Gew. Th. Stickst.}}_{1 \text{ Vol.}}$$

Wir sehen, Alles was uns möglicher Weise hinsichtlich dieser Reaction interessiren könnte, ist in obiger Gleichung durch 11 Buchstaben und Ziffern dargestellt, welche durch 3 Zeichen in 4 Gruppen vereinigt sind. Es würde schwer sein, eine bündigere und zugleich umfassendere Ausdrucksweise zu ersinnen.

In den eben betrachteten Processen haben wir es lediglich mit Elementen zu thun, welche bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind, und deren Volumgewichte sich daher mit Leichtigkeit ermitteln lassen. Allein nicht alle Elemente können im gasförmigen Zustande erhalten werden, und es tritt uns daher ein ernstliches Hinderniss in den Weg, wenn wir es versuchen, die neugewonnene Sprache auf nicht vergasbare Körper anzuwenden. Wir brauchen in der That nicht über die Gränzen unserer beschränkten Erfahrung hinauszugehen, um auf Beispiele dieser Schwierigkeit zu stossen.

Sie begegnen uns schon auf der Schwelle unserer Betrachtungen in den einfachen Versuchen, mit den wir unsere chemischen Studien eröffneten.

Erinnern wir uns, dass wir, um den Wasserstoff aus der Chlorwasserstoffsäure, dem Wasser, dem Ammoniak in Freiheit zu setzen, diese Verbindungen der Einwirkung zweier metallischer Elemente, des Natriums und Kaliums, unterwarfen, welche beide starre Körper, nicht Gase sind. Die Summe der Resultate, welche uns diese Versuche lieferten, war die Erkenntniss, dass sich unter den angegebenen Bedingungen Wasserstoff entwickelt. Was die Natur dieser Reactionen ist, welche Veränderungen das Natrium und Kalium in diesen Versuchen erfahren, in welchen Gewichtsverhältnissen endlich die in Beziehung tretenden Körper aufeinander einwirken, dies sind Fragen, die uns bei Anstellung der Versuche ferner lagen, die aber jetzt gebieterisch eingehende Betrachtung und präcise Beantwortung verlangen.

Was nun zuerst die qualitative Natur dieser Reactionen angeht, so kann dieselbe nach den Erfahrungen, welche wir hinsichtlich der Einwirkung des Chlors auf das Wasser und das Ammoniak gesammelt haben, nicht länger zweifelhaft sein. Natrium und Kalium entwickeln aus der Chlorwasserstoffsäure, aus dem Wasser, aus dem Ammoniak den Wasserstoff, indem sie diesen Verbindungen die mit dem Wasserstoff verbundenen Elemente, beziehungsweise das Chlor, den Sauerstoff, den Stickstoff entziehen. Die Einwirkung des Natriums auf die Chlorwasserstoffsäure veranlasst die Bildung einer starren Natriumverbindung, welche wir Natriumchlorid nennen. Die Einwirkung des Natriums auf das Wasser, unter geeigneten Verhältnissen, liefert eine Natriumverbindung, welche gleichfalls starr ist und Natriumoxid genannt wird. Die Einwirkung des Natriums auf das Ammoniak endlich erzeugt, unter günstigen Bedingungen, eine ebenfalls starre Natriumverbindung, das Natriumnitrid.

Allein diese Reactionen sollen nunmehr zur Enthüllung der quantitativen Beziehungen in Gleichungen ausgedrückt wer-

den. Hier beginnt die Schwierigkeit. Um unseren Zweck zu erreichen, um unsere Kenntniss dieser Reactionen zu präcisiren und das gewonnene Bild in scharfer volumetrischer Gleichung wiederzugeben, müsste uns offenbar das Gasvolumgewicht des Natriums, mit andern Worten das specifische Gewicht des Natriumgases bekannt sein. Leider verflüchtigt sich das Natrium erst bei sehr hoher Temperatur und unter Bedingungen, welche seine Reindarstellung im gasförmigen Zustande für den Zweck der Volumgewichtsbestimmung ausserordentlich erschweren. Natriumgas ist noch niemals frei von Beimengungen erhalten worden und sein Volumgewicht ist uns daher unbekannt.

Bei Abwesenheit directer Mittel, das Gasvolumgewicht dieses Metalls zu bestimmen, haben die Chemiker einen indirecten Weg der Untersuchung eingeschlagen. Die Idee lag nahe, das Verbindungsgewicht dieses Metalls flüchtigen Körpern gegenüber zu bestimmen. Für diesen Zweck würde es von grosser Wichtigkeit gewesen sein, eine Verbindung des Natriums mit Wasserstoff darzustellen. Wäre es gelungen, eine solche Verbindung zu erhalten, so hätte es nur noch der Bestimmung des Gewichts an Metall bedurft, welches in dem normalen Productvolum (in der oft erwähnten doppelten Volumeinheit) der Verbindung enthalten war. Diese Gewichtsmenge wäre auf Wasserstoff bezogen, das Verbindungsgewicht des Natriums gewesen. Leider ist aber auch diese Hoffnung fehlgeschlagen. Den Chemikern ist es bis jetzt nicht gelungen, eine Wasserstoffverbindung des Natriums darzustellen.

Unter diesen Umständen blieb nichts anderes übrig, als die starren Natriumverbindungen, das Chlorid, das Oxid und Nitrid, deren wir bereits gedacht haben, der Gewichtsanalyse zu unterwerfen. Der Werth dieser Methode ist uns nicht unbekannt. Die einfache Gewichtsanalyse hat uns bereits bei der Untersuchung der Brom- und Jodwasserstoffsäure, des Schwefel- und Selenwasserstoffs, wichtige Dienste geleistet, während wir ihre Angaben der Betrachtung des Phosphor- und Arsenwasserstoffs ausschliesslich zu Grunde legten.

Versuchen wir, diese Methode auf die in Frage stehenden Fälle anzuwenden.

Die Gewichtsanalyse der drei durch die Einwirkung des Natriums auf die Chlorwasserstoffsäure, das Wasser und das Ammoniak entstehenden Verbindungen hat folgende Ergebnisse geliefert:

Im Natriumchlorid sind
35,5 Gew. Thle Chlor (das Gewicht von 1 Vol.) verbunden mit 23 Gew. Thln Natrium.

Im Natriumoxid sind
16 Gew. Thle Sauerstoff (das Gewicht von 1 Vol.) verbunden mit $46 = 2 \times 23$ Gew. Thln Natrium.

Im Natriumnitrid sind
14 Gew. Thle Stickstoff (das Gewicht von 1 Vol.) verbunden mit $69 = 3 \times 23$ Gew. Thln Natrium.

Gleiche Volume Chlor, Sauerstoff und Stickstoff verbinden sich also mit sehr ungleichen Gewichten Natrium. Die Gewichtsmenge Natrium, welche sich mit 1 Vol. Sauerstoff vereinigt, ist zweimal, die Gewichtsmenge, welche sich mit 1 Vol. Stickstoff verbindet, ist dreimal so gross als die Gewichtsmenge Natrium, welche mit 1 Vol. Chlor in Verbindung tritt. Es erhellt demnach, dass sich in seinem Verhalten zum Chlor, Sauerstoff und Stickstoff das Natrium aufs Engste dem Wasserstoff anschliesst; denn wir erinnern uns ja, dass sich 1 Vol. Chlor, Sauerstoff und Stickstoff beziehungsweise mit 1, 2 oder 3 Gewichtstheilen Wasserstoff verbinden.

Mit diesen Ergebnissen vor Augen und auf die bereits früher erworbene Erfahrung hin, dass die mit 1 Vol. Wasserstoff verbundenen Gewichte Brom und Jod beziehungsweise die Volumgewichte dieser Elemente darstellen, sind wir — so darf man fragen — berechtigt, die mit 1 Vol. Chlor verbundene Gewichtsmenge Natrium als das Volumgewicht des Natriumgases zu betrachten? Diese Frage ist nur durch

den Versuch zu entscheiden. Nichts hindert uns aber, eine solche Annahme vorläufig gelten zu lassen und die hypothetischen Volumgewichte in ähnlicher Weise zu symbolisiren, wie dies bereits für die durch den Versuch festgestellten Volumgewichte anderer Elemente geschehen ist.

Wir gelangen auf diese Weise zu einem Natriumsymbol, Na = 23, welches uns gestattet, die Zusammensetzung der drei Natriumverbindungen in knappen Formeln darzustellen. Ein Blick auf diese Formeln, welche wir neben die der entsprechenden Wasserstoffverbindungen stellen wollen, enthüllt uns alsbald die vollendete Analogie in der Structur beider Classen von Verbindungen:

| Typen. | Analoge. |
|---|---|
| Wasserstoffchlorid (Chlorwasserstoffsäure) $HCl$. | Natriumchlorid (Kochsalz) $NaCl$. |
| Wasserstoffoxid (Wasser) $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = H_2O$. | Natriumoxid (Natron) $\left.\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\}O = Na_2O$. |
| Wasserstoffnitrid (Ammoniak) $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = H_3N$. | Natriumnitrid (Stickstoffnatrium) $\left.\begin{matrix}Na\\Na\\Na\end{matrix}\right\}N = Na_3N$. |

Ob nun das durch Na = 23 dargestellte Verbindungsgewicht des Natrium sich in der Folge wirklich als mit dem Gasvolumgewicht dieses Metalles übereinstimmend erweisen, oder ob — wie dies bei dem Phosphor und Arsen der Fall war — das Gasvolumgewicht des Natriums doppelt so gross als sein Verbindungsgewicht gefunden werden wird, oder endlich, ob beide Werthe in noch weniger einfachen Beziehungen zu einander stehen, dies sind Fragen, deren Beantwortung der Zukunft angehört.

Was aber auch diese Antwort sei, mit Hülfe des Symbols, welches den gegenwärtigen Umfang unserer Erkenntniss dargestellt, vermögen wir die Einwirkung des Natriums auf die Chlorwasserstoffsäure, auf das Wasser, auf das Ammoniak in folgenden einfachen Gleichungen auszudrücken:

$$HCl + Na = NaCl + H$$
$$H_2O + 2Na = Na_2O + 2H$$
$$H_3N + 3Na = Na_3N + 3H$$

Während uns früher nur die nackte Thatsache bekannt war, dass das Natrium fähig ist, den Wasserstoff aus seinen Verbindungen mit dem Chlor, mit dem Sauerstoff, mit dem Stickstoff zu entwickeln, lehren uns diese Gleichungen, dass wir unter allen Umständen zur Entwicklung eines Volums Wasserstoff (H = 1, dem Gewicht nach) 23 Gew. Thle Natrium (Na) bedürfen, ganz einerlei, ob die dem Versuch unterworfene Verbindung 1, 2 oder 3 Volum Wasserstoff enthielt.

Das Natrium ist aber keineswegs das einzige Metall, welches den Wasserstoff aus der Chlorwasserstoffsäure, aus dem Wasser, aus dem Ammoniak austreibt. Andere Metalle wirken in ganz ähnlicher Weise. Wendet man in den beschriebenen Versuchen statt des Natriums Kalium an, so entwickelt sich, wie wir bereits wissen, ebenfalls Wasserstoff; seine Entwicklung ist in diesem Falle von der Bildung des Chlorids, Oxids und Nitrids des Kaliums begleitet, und die Gewichtsanalyse dieser drei Verbindungen im Vereine mit Betrachtungen, welche den für das Natrium angestellten entsprechen, hat die Chemiker dazu geführt, das Verbindungsgewicht des Kaliums gleich 39 = K zu setzen. Die Formeln:

$$KCl, \quad \left.\begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\right\} O, \text{ und } \left.\begin{matrix} K \\ K \\ K \end{matrix}\right\} N$$

drücken uns daher die Zusammensetzung der drei Verbindungen aus, und die Gleichungen

$$HCl + K = KCl + H$$
$$H_2O + 2K = K_2O + 2H$$
$$H_3N + 3K = K_3N + 3H$$

veranschaulichen die Bildung derselben aus den entsprechenden Wasserstoffverbindungen. Diese Ausdrücke können als ein weiteres Zeugniss der Kürze, Klarheit und Schärfe dienen, welche der Gebrauch unserer Zeichensprache in die Erforschung und Darlegung chemischer Umbildungen einführt.

Diese Vorzüge werden durch den Mangel einer durchgreifenden Regel für die Wortbildung, welche uns nicht entgangen ist, kaum beeinträchtigt. Unsere chemische Notation hat wie jede andere Sprache ihre Ausnahmen und ihre Unvollkommenheiten und wenn wir am Schlusse des Vortrags nochmals auf diese Unvollkommenheiten zurückkommen, so geschieht es nur, um über die Grundlage und die wahre Bedeutung der Sprache, deren wir uns in der Folge ausschliesslich bedienen wollen, keinen Zweifel zu lassen. Erinnern wir uns daher, dass während die vier Symbole H, Cl, O und N die Volumgewichte von Elementen darstellen, welche bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck Gase sind, die vier Symbole Br, I, S und Se für Elemente gelten, welche unter diesen Bedingungen nicht gasförmig sind und deren Volumgewichte sich nur bei Temperaturen ermitteln liessen, bei welchen sie Gase werden. Während ferner sämmtliche Symbole der acht erwähnten Elemente die Gewichte gleicher Gasvolume derselben ausdrücken, stellen die beiden Symbole P und As nur die halben Gasvolumgewichte des Phosphors und Arsens dar. Die Symbole Na und K endlich sind, wie wir gesehen haben, in ganz anderer Weise bestimmt worden, und es ist nicht mehr und nicht weniger als eine Hypothese, wenn wir die ihnen entsprechenden Zahlenwerthe als die Volumgewichte des Natrium- und des Kaliumgases gelten lassen, da alle Bemühungen, diese Volumgewichte durch Versuche zu ermitteln, bis jetzt gescheitert sind.

In diesen Fällen, sowie für alle Elemente (leider die grosse Mehrzahl), welche auch bei den höchsten uns zu Gebote

stehenden Temperaturen sich nicht vergasen lassen, sind wir lediglich auf die Gewichtsanalyse angewiesen. Es bleibt uns nichts übrig, als das Verbindungsgewicht solcher Elemente zu bestimmen und alsdann auf dem Wege der Analogie das wahrscheinliche Volumgewicht für die flüchtig gedachten Körper zu erschliessen. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass wir in allen diesen Fällen Gefahr laufen, von der Analogie irregeführt zu werden; es kann uns z. B. für einen in Frage stehenden Körper wahrscheinlich dünken, dass, wie dies bei Brom und Jod, bei Schwefel und Selen gefunden wurde, das Verbindungsgewicht mit dem Volumgewicht zusammenfalle, während in der That statt der angenommenen Uebereinstimmung eine ausnahmsweise Abweichung wie beim Phosphor und Arsen stattfindet, indem das Verbindungsgewicht nur dem halben Volumgewicht entspricht, oder es können beide Gewichte endlich in einem selbst noch weniger einfachen Verhältnisse zu einander stehen. In der klaren Erkenntniss dieser Unsicherheit dürfen wir daher für solche Fälle, welche dem directen Versuche nicht zugänglich sind, Uebereinstimmung volumetrischer und ponderaler Structur nur mit der grössten Zurückhaltung gelten lassen.

# VI.

Viertes Glied in der Reihe typischer Wasserstoffverbindungen. — Grubengas oder leichter Kohlenwasserstoff. — Gründe für gesonderte Betrachtung. — Vorkommen in Sümpfen — in Kohlengruben — im Leuchtgas. — Darstellung. — Charakteristische Eigenschaften. — Qualitative Analyse. — Ausscheidung des Kohlenstoffs aus dem Grubengas mittelst Chlor. — Zersetzung des Grubengases durch die Wärme. — Quantitative Analyse desselben. — Seine Synthese bis jetzt nicht direct ausführbar. — Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs. — Analyse des Grubengases. — Siliciumwasserstoffgas. — Wahrscheinliche Construction desselben nach dem Grubengastypus. — Titan und Zinn dem Kohlenstoff analoge Elemente.

In der Reihe typischer Wasserstoffverbindungen, welche wir bis jetzt studirt haben, fanden wir 1 Vol. Chlor, Sauerstoff, Stickstoff vereinigt beziehungsweise mit 1, 2 und 3 Vol. Wasserstoff; gleichzeitig sahen wir die Verdichtung wachsen mit dem zunehmenden Wasserstoffgehalt, indem trotz der verschiedenen Anzahl zusammentretender Elementarvolume die fertige Verbindung unter allen Umständen in 2 Volumen Platz fand.

Allein diese Reihe typischer Verbindungen ist hiermit nicht abgeschlossen. Ihr gehört ein viertes Glied an — eine Verbindung, welche in 2 Volumen 4 Vol. Wasserstoff enthält, vereint mit einem anderen uns neuen Elemente, dem Kohlenstoff. Dieses vierte Glied ist ein leicht brennbares Gas, dem Bergmann als feuriger Schwaden nur allzuwohl bekannt, von dem Chemiker mit dem Namen Grubengas oder, seines häufigen Auftretens in Sumpf- und Moorgründen halber, mit dem Namen Sumpfgas bezeichnet.

Das Studium dieser vierten typischen Wasserstoffverbin-

dung hätte mit dem der drei anderen verflochten werden können; allein es liegen gewichtige Gründe für gesonderte Betrachtung derselben vor. Während in den drei ersten Gliedern der Reihe die beiden Bestandtheile gasförmig sind, finden wir in dem vierten den Wasserstoff mit einem Elemente vereint, welches nicht nur bei gewöhnlicher Temperatur starr ist, sondern sich auch mittelst der intensivsten, uns zu Gebote stehenden Hitzgrade nicht verflüchtigen lässt. In den drei ersten Verbindungen, wenn sie vereint, aber gesondert von der vierten betrachtet werden, spiegeln sich daher in wunderbarer Symmetrie und in ungebrochen aufsteigender Linie die Gesetze der Verbindung und wachsenden Verdichtung dem Volum nach, während die vierte die Verbindungs- und Verdichtungsbeziehung dem Volum nach nur für den flüchtigen Bestandtheil veranschaulicht, insofern unsere Erfahrung, soweit sie den starren Bestandtheil betrifft, sich nothwendiger Weise auf das Gewichtsverhältniss beschränken muss und alle Ansichten, welche man sich über das Volumverhältniss bilden kann, nothgedrungen dem Bereiche der Speculation angehören. Manche Chemiker sind zwar der Meinung — und nicht ohne einen gewissen Schein der Berechtigung — dass die Speculation in der Analogie eine zuverlässige Stütze finde; allein nicht eher, als bis der Kohlenstoff vergast und das Kohlenstoffgas gewogen worden ist, dürfen wir die volumetrische Auffassung des Grubengases als auf derselben sicheren Grundlage beruhend erachten, welche uns der Versuch für die Chlorwasserstoffsäure, das Wasser und das Ammoniak bereits erworben hat.

Es sind noch andere Gründe vorhanden, welche für das Grubengas eine getrennte Betrachtung wünschenswerth erscheinen lassen. In seinem chemischen Verhalten zumal unterscheidet sich dieses Gas von den anderen Gliedern der typischen Reihe durch Eigenthümlichkeiten, welchen sich später unsere volle Aufmerksamkeit zulenken muss, denen hier nur noch die Bemerkung gelte, dass sie uns hindern, in der Untersuchung des Grubengases die Methoden

in Anwendung zu bringen, welche uns bei dem Studium der anderen typischen Wasserstoffverbindungen mit Vortheil gedient haben.

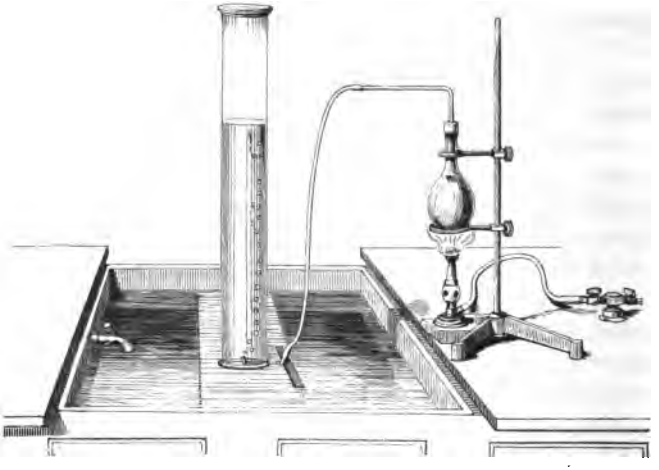
Nach diesen Vorbemerkungen dürfen wir nicht länger säumen, mit diesem vierten Gliede unserer typischen Reihe Bekanntschaft zu machen.

Den Spalten des grossen Kohlengebirges entquillt an manchen Stellen ein farbloses, durchsichtiges Gas, welches sich nicht selten in den Stollen schlecht ventilirter Bergwerke ansammelt. Entzündet an dem nackten Grubenlichte des Bergmanns, der die ihm von der Wissenschaft gereichte Sicherheitslampe verschmäht, veranlasst dieses Gas die furchtbaren Explosionen, denen noch immer alljährlich so viele Opfer fallen. In manchen Steinkohlen ist dieses Gas in so reichlicher Menge enthalten, dass es in Blasen aufsteigt, wenn ein Stück frischgeförderter Kohle in Wasser getaucht wird. Dasselbe Gas, wie bereits bemerkt, entwickelt sich auch in feuchtem Moorgrunde, und häufig sieht man es in kleinen Bläschen aus Sümpfen und stehenden Wässern aufperlen, auf deren Boden Pflanzenstoffe verwesen. Während des Sommers beschleunigt sich der Verwesungsprocess und es ist alsdann die Entwicklung des Gases nicht selten so reichlich, dass man es in wassererfüllten, in der Sumpfiache umgestülpten Cylindern auffangen kann. Das so erhaltene Gas unterscheidet sich von der Luft alsbald durch die Leichtigkeit, mit welcher es sich an einer Kerzenflamme entzündet.

Man würde kaum geneigt sein, das brennbare Gas aus den von der Natur gebotenen Quellen zu schöpfen, selbst wenn sie dasselbe im Zustande der Reinheit böten; allein das natürlich vorkommende Gas ist fast immer mit Luft und anderen Gasarten gemengt. Das gewöhnliche durch Destillation der Kohle gewonnene Leuchtgas enthält stets einen beträchtlichen Antheil Grubengas, allein auch im letzteren Falle ist es mit anderen kaum trennbaren Gasen gemischt, so dass wir auch diesen reichlichen und zugänglichen Vorrath unbenutzt lassen müssen. Es giebt aber ein einfaches Verfahren, mittelst des-

sen man sich das Grubengas in jeder für die Zwecke des Versuchs erforderlichen Menge aus bekannten und wohlfeilen Materialien mit Leichtigkeit verschaffen kann. Zu dem Ende erhitzen wir in einer Flasche von Glas (oder besser von Kupfer oder Eisen), welche zur Gasentwickelung hergerichtet ist, starken Essig mit einer Mischung von Kalk und kaustischem Natron, wie es im Handel vorkommt; nach kurzer Frist endbindet sich ein farbloses Gas, welches in gewöhnlicher Weise aufgefangen wird (Fig. 63). Es liegt nicht in unserem Interesse die Reaction zu verfolgen, welche die Bildung des

Fig. 63.



Grubengases unter diesen Verhältnissen bedingt. Der Essig enthält Kohlenstoff und Wasserstoff; und Alles, was wir für den Augenblick zu wissen brauchen, ist, dass sich unter den gegebenen Bedingungen ein Theil des Kohlenstoffs mit dem ganzen Wasserstoffgehalte in der Form von Grubengas aus dem Essig abscheidet. Das auf diese Weise im reinen Zustande bereitete Gas wird häufig mit dem Namen „leichtes Kohlenwasserstoffgas“ bezeichnet; wir wollen der Kürze halber den Namen Grubengas beibehalten.

Von den vorher betrachteten Wasserstoffverbindungen unterscheidet sich das Grubengas sofort durch seine Brennbarkeit. An einer Kerze entzündet, verbrennt es mit ganz schwach leuchtender Flamme; seine Verschiedenheit von der Chlorwasserstoffsäure und dem Ammoniak erhellt überdies aus der Abwesenheit von Geschmack und Geruch und aus der Unfähigkeit, Pflanzenfarben zu verändern: negative Eigenschaften, welche es mit dem Wassergase theilt.

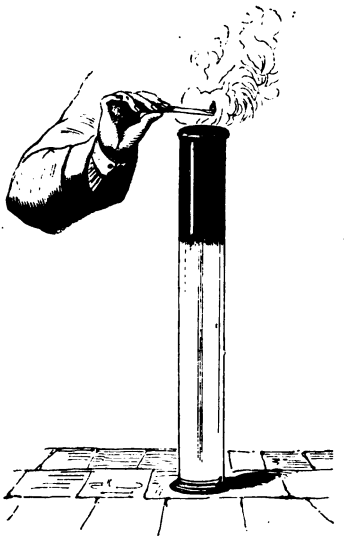
Nicht weniger bezeichnend ist die Eigenthümlichkeit des Grubengases der Mehrzahl der Elementargase gegenüber, welche uns durch die Hände gegangen sind. Mit dem Chlor, dem Sauerstoff, dem Stickstoff (sämmtlich unentzündlichen Körpern) kann das brennbare Grubengas nicht verwechselt werden. Von dem Chlor unterscheidet es sich überdies noch durch die Abwesenheit von Geruch, Farbe und Bleichkraft, von dem Sauerstoff dadurch, dass ihm, wie dem Stickstoff, jede Fähigkeit, die Verbrennung zu unterhalten, abgeht. Das einzige Elementargas, mit dem man die Kohlenstoffverbindung des Wasserstoffs auf den ersten Blick verwechseln könnte, ist der Wasserstoff selber, denn Geruch- und Geschmacklosigkeit, sowie Unfähigkeit zu bleichen und die Verbrennung zu unterhalten sind Charaktere, welche beide Gase miteinander theilen. Die Verschiedenheit beider erhellt aber alsbald, wenn man sie nebeneinander verbrennt; die lichtlose, kaum sichtbare Flamme des Wasserstoffs kann mit der, obwohl schwach, doch unverkennbar leuchtenden Flamme des Kohlenwasserstoffs nicht verwechselt werden.

Die chemische Verschiedenheit der beiden Gase lässt sich aber auch noch durch einen anderen, ebenso einfachen, wie schlagenden Versuch nachweisen. Wir erinnern uns, dass eine Mischung von Wasserstoff und Chlor bei der Verbrennung Chlorwasserstoffsäure liefert. Verbrennt man in ähnlicher Weise eine Mischung von Grubengas mit Chlor, so ist die Chlorwasserstoffsäurebildung von einer bemerkenswerthen Erscheinung begleitet.

Zur Anstellung des Versuchs füllen wir einen hohen

Glascylinder mit warmem Wasser, stürzen ihn in geräumiger Wasserwanne um und lassen Grubengas in denselben aufsteigen, bis etwas mehr als ein Dritttheil des Wassers ausgeflossen ist; die beiden anderen Dritttheile werden durch Chlorgas verdrängt, indem man Sorge trägt, das Gefäss während des Füllens gegen die Einwirkung des Sonnenlichtes, welches eine Explosion verursachen könnte, zu schützen. Der gefüllte Cylinder wird durch Unterschieben einer Glasplatte geschlossen, aus der Wanne gehoben und zur geeigneten Mischung der Gase auf- und abgeschwenkt. Das Gasgemenge braucht jetzt nur noch entzündet zu werden und alsbald entsteht durch die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor Chlorwasserstoffsäure, gerade wie in dem früheren Versuche mit Wasserstoff und Chlor. Allein beim Grubengas zeigt sich die Gegenwart eines zweiten Bestandtheils in der reichlichen Ausscheidung von Kohle, welche, während die Flamme in den Cylinder hinabsteigt, als dicker schwarzer Niederschlag auf der Wandung desselben zurückbleibt (Fig. 64).

Fig. 64.



Die Deutung dieser Erscheinung bietet keine Schwierigkeit. Das Chlor wirkt auf das Grubengas, wie wir es, unter geeigneten Umständen, auf das Wasser und auf das Ammoniak haben wirken sehen. Das Wassergas lieferte uns unter der Einwirkung des Chlors seinen Sauerstoff, das Ammoniak seinen Stickstoff; unter denselben Bedingungen wird aus dem Grubengas der Kohlenstoff ausgeschieden; in jedem der drei Fälle vereinigt sich der Wasserstoff mit dem Chlor zu Chlorwasserstoffsäure.

Die Einwirkung des Chlors auf das Grubengas lehrt uns den Wasserstoff und den Kohlenstoff als unzweifelhafte Elementarbestandtheile dieser Verbindung kennen; und es bedarf nunmehr nur noch des Nachweises, dass Wasserstoff und Kohlenstoff die einzigen Bestandtheile sind. Allein hier stossen wir auf dieselbe Schwierigkeit, welche uns nöthigte von der Synthese des Ammoniaks abzustehen. Man hat bis jetzt keinen Weg gefunden, auf dem sich Wasserstoff und Kohlenstoff direct zu Grubengas vereinigen liessen. Doch hier, wie beim Ammoniak, hilft uns die Wage aus der Verlegenheit. Die Summe der Gewichte beider Bestandtheile, welche man aus einer gegebenen Menge Grubengas abscheidet, ist genau gleich dem Gewichte des Grubengases, welches man dem Versuche unterworfen hat.

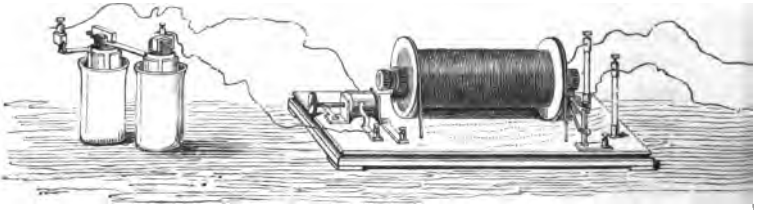
Unsere nächste Aufgabe ist, das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs zu bestimmen, und zu dem Ende müssen wir das Verhältniss ermitteln, in welchem derselbe in dem Grubengas mit dem Wasserstoff gesellt ist. Wäre der Kohlenstoff ein Gas, so böte diese Aufgabe keine Schwierigkeit, denn wir brauchten nur die bei dem Chlor, dem Sauerstoff und dem Stickstoff mit Erfolg erprobte volumetrische Methode anzuwenden. Liesse sich der Kohlenstoff — ganz einerlei bei welcher Temperatur — verflüchtigen, wir könnten noch immer die Volumgewichtsbestimmung versuchen, obwohl wir alsdann darauf gefasst sein müssten, zwischen Verbindungsgewicht und Volumgewicht einen ähnlichen Mangel an Uebereinstimmung zu finden, wie er uns bereits bei dem Phosphor und bei dem Arsen entgegengetreten ist. Allein der Kohlenstoff ist, wie wir bereits wissen, ein starrer Körper, welcher bis jetzt jedem Versuche, ihn zu vergasen, siegreich widerstanden hat; es bleibt uns also in diesem Falle nichts anderes übrig, als auf die einzige bis jetzt als allgemein anwendbar erprobte Methode für die Bestimmung des Verbindungsgewichtes der Elemente zurückzugehen. Diese Methode besteht in der Ermittelung der in dem Productvolum der

Wasserstoffverbindung enthaltenen Gewichtsmenge eines Elementes.

Lassen wir also die in 2 Vol. Grubengas enthaltene Menge Kohlenstoff, welche wir mit C (Carbo) bezeichnen wollen, als das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs gelten, so reducirt sich unsere Aufgabe offenbar auf die genaue Bestimmung der Wasserstoff- und Kohlenstoffmengen, welche in 2 Volumen Grubengas enthalten sind. Die Lösung dieser Aufgabe ist, wie wir später sehen werden, in einem einzigen ebenso eleganten, als schlagenden Versuch gegeben. Mittlerweile müssen wir uns mit einer etwas umständlicheren und, überdies minder scharfen Methode begnügen, welche aber innerhalb der Grenzen unserer gegenwärtigen chemischen Erfahrung liegt.

Zu dem Ende haben wir zunächst das Volumgewicht des Grubengases mit Sorgfalt zu ermitteln. Dass dieses Gas weit leichter als Luft ist, zeigt sich alsbald, wenn man einen mit Grubengas gefüllten Cylinder einige Augenblicke unbedeckt stehen lässt und alsdann mit einer brennenden Kerze in Berührung bringt. Das Gas hat aufgehört, entzündlich zu sein, und der Cylinder enthält an der Stelle des Grubengases nur noch Luft, welche das leichtere Gas verdrängt hat. Sorgfältige Versuche haben gelehrt, dass das Grubengas genau 8mal so schwer als der Wasserstoff ist. Setzen wir das Gewicht der Volumeinheit Wasserstoff 1, so wiegen 2 Vol. Grubengas 16.

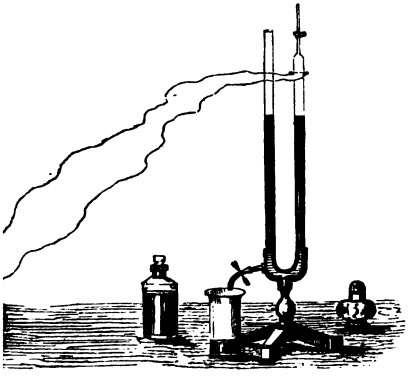
Fig. 65.



Wie viel Wasserstoff ist in diesen beiden Volumen vorhanden? Eine hinreichend genaue Beantwortung dieser Frage erhalten wir auf dem bei der Untersuchung des Ammoniaks

betretenen Wege, indem wir das Grubengas durch die Einwirkung der Wärme in seine Bestandtheile spalten. Den Versuch stellen wir wieder in der mit Funkendrähten versehenen U-Röhre an (Fig. 65), und als Wärmequelle dient uns auch jetzt wieder der Funkenstrom der Inductionsmaschine. Kaum hat das Uebersprungen der Funken begonnen, so beobachtet man schon eine entschiedene Volumvergrösserung, und nach Verlauf einiger Minuten zeigt sich ein leichter Kohlenanflug in der Nähe der Platinspitzen. Die zu Anfang des Versuches energische Zersetzung verlangsamt sich aber mit der Ausdehnung des Gases, so dass ziemlich viel Zeit erforderlich ist, die Operation zu Ende zu führen. Lässt man, nachdem dieser Zeitpunkt eingetreten ist, das Quecksilber aus dem Quetschhahn ausströmen, bis es in beiden Schenkeln des Apparates ins Niveau getreten ist, so beobachtet man, dass sich das ursprüngliche Gasvolum nahezu verdoppelt hat. Weiteres Durchschlagen des Funkenstroms bewirkt alsdann keine fernere Ausdehnung des Gases mehr, welches nunmehr alle Charaktere des Grubengases verloren hat, und sich als reines Wasserstoffgas erweist.

Fig. 65.

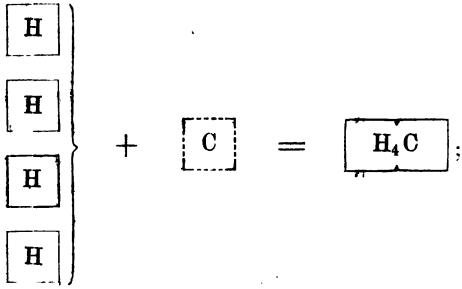


Dieser Versuch bietet grössere Schwierigkeiten, als die zur Ermittelung der Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks angestellten. Der durch das Grubengas schlagende Funkenstrom wird nicht selten durch die Bildung einer leitenden Kohlenbrücke zwischen den Platinspitzen unterbrochen. Diese Leitung muss natürlich entfernt werden, damit die Elektricität wieder in Funken überspringe. Durch Auf- und Niederschwenken des Queck-

silbers in der Röhre, bis es die Platinspitzen erreicht, lässt sich diese Leitungsbrücke leicht zerstören; es ist jedoch noch rathsamer, ihre Bildung ganz zu verhindern, indem man von Zeit zu Zeit die Richtung des Stromes umkehrt.

Mit Berücksichtigung dieser Vorsichtsmaassregeln liefert der Versuch nahezu, aber doch nicht ganz genaue Resultate. Ein kleiner Antheil Grubengas entgeht der Einwirkung des Funkenstroms und das erhaltene Volum Wasserstoff ist daher niemals ganz genau doppelt so gross als das angewendete Grubengasvolum. Allein selbst in dieser unvollendeten Form weist der Versuch unzweideutig auf eine Thatsache hin, welche wir später mittelst genauerer Methoden über allen Zweifel erheben werden, nämlich dass das Grubengas sein doppeltes Volum Wasserstoffgas enthält.

Zwei Volume Grubengas, deren Gewicht wir zu 16 gefunden haben, enthalten also 4 Volume (und mithin auch 4 Gew. Thle) Wasserstoff, verbunden mit 16 — 4 = 12 Gew. Thln Kohlenstoff. Diese Menge ist somit das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs (C = 12). Graphisch zeigt sich uns jetzt die Zusammensetzung des Grubengases in der Gleichung




oder, indem wir die Quadrate fallen lassen, in der einfachen Gleichung

$$4\,H + C = H_4C,$$

deren rechte Seite das Gewicht von 2 Vol. Grubengas ausdrückt, grade so wie die Formeln HCl, $H_2O$ und $H_3N$ die

Gewichte von 2 Vol. Chlorwasserstoffsäure, Wassergas und Ammoniak ausdrücken.

Das in dem vorstehenden Diagramm den Kohlenstoff umgebende Quadrat ist aus punktirten, statt vollausgezogenen Linien gebildet; sie sollen uns andeuten, dass das dargestellte Volum ein angenommenes ist, welches, der Feuerbeständigkeit des Kohlenstoffs wegen, durch den Versuch nicht hat bestätigt werden können. Dieser Methode, gemessene und nur angenommene Volume von einander zu unterscheiden, werden wir uns in der Folge mehrfach bedienen.

In dem Grubengase hat sich der Reihe von Wasserstoffverbindungen, welche unser Interesse bereits so vielfach in Anspruch genommen, ein neues Glied zugesellt. Der Wasserstoff vereinigt sich, so weit unsere bisher gesammelten Erfahrungen reichen, mit keinem Elemente zu einer Verbindung, in deren normalem Productvolum das Verbindungsgewicht des in Frage stehenden Elementes an mehr als 4 Vol. Wasserstoff gebunden wäre. Das Grubengas darf somit als die wasserstoffreichste Verbindung angesehen werden, ebenso wie wir die Chlorwasserstoffsäure als zu den wasserstoffärmsten Verbindungen gehörig betrachten können, während Wasser und Ammoniak sich als Uebergangsglieder zwischen die beiden Extreme einschieben. Diese Beziehungen erhellen aus folgender Formelreihe:

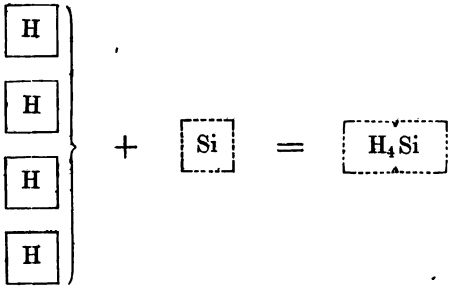
| | | |
|---|---|---|
| Chlorwasserstoffsäure . . | $HCl$ | = 2 Vol. |
| Wasser . . . . . | $H_2O$ | = 2 „ |
| Ammoniak . . . . . | $H_3N$ | = 2 „ |
| Grubengas . . . . . | $H_4C$ | = 2 „ |

Es bleibt uns noch die Aufgabe, das Grubengas in seiner Rolle als typische Wasserstoffverbindung zu betrachten, in der wir das Structurmodell verschiedener anderer Verbindungen erblicken.

Um das Grubengas zur Würde einer typischen Verbindung zu erheben, müssten wir offenbar die Existenz einiger Wasserstoffverbindungen nachweisen, in denen der Wasser-

stoff mit kohlenstoffähnlichen Elementen in der Weise vereinigt ist, dass sich die Verbindungsgewichte der letzteren mit 4 Vol. Wasserstoff zu 2 Volumen, d. h. dem normalen Productvolum, verdichtet haben.

Bis jetzt ist nur eine einzige, dem Grubengas analoge Wasserstoffverbindung bekannt geworden; und auch diese, erst jüngst entdeckt, ist bis jetzt nur unter Bedingungen erhalten worden, welche eine endgültige Analyse nicht erlaubt haben. Es ist dies die Wasserstoffverbindung des Siliciums, für die wir, so weit bis jetzt angestellte Versuche reichen, die in folgendem Diagramm gegebene Zusammensetzung gelten lassen dürfen:




oder, indem wir die Quadrate fallen lassen:

$$4\,H + Si = H_4Si,$$

wo Si (= 28,5) das Verbindungsgewicht des Siliciums darstellt.

Dass sich das Silicium mit dem Wasserstoff wirklich in den angedeuteten Verhältnissen verbinde, gewinnt erhöhte Wahrscheinlichkeit in dem Umstande, dass, wenn sich Kohlenstoff und Silicium zu anderen Elementen gesellen, die Analogie der entstandenen Verbindungen durch den Versuch über jeden Zweifel erhoben ist. Betrachtungen ähnlicher Art stellen die Entdeckung von Wasserstoffverbindungen des Titans und Zinns in Aussicht, von ähnlicher Zusammensetzung wie das Siliciumwasserstoffgas, welche sich also gleichfalls dem Grubengastypus unterordnen würden. Diese halb bekannte, halb erst noch zu bildende Gruppe von Wasserstoffverbindungen würde sich von den bisher betrachteten typischen Wasserstoffgrup-

pen noch besonders durch den Umstand unterscheiden, dass in den ihr zugehörigen Gliedern die mit Wasserstoff verbundenen Elemente, wie der Kohlenstoff, sich nicht verflüchtigen lassen. In der That hat sich das Silicium ebenso feuerfest erwiesen und die in 2 Volumen (dem normalen Productvolum) seiner Wasserstoffverbindung muthmasslich enthaltene Gewichtsmenge Silicium, ist daher in der graphischen Darstellung des Volums, ganz ähnlich wie der Kohlenstoff, in einem punktirten Quadrate verzeichnet.

Aus dem beschränkten Kreise der bisher betrachteten Erscheinungen treten uns bereits allgemeinere Vorstellungen entgegen.

Die experimentale Erforschung einer kleinen Anzahl von Stoffen lehrte uns einfache von zusammengesetzten Körpern unterscheiden. Mit der Erkenntniss dieses Unterschiedes erschloss sich uns das Wesen der chemischen Verbindung im Gegensatz zu mechanischer Mischung und die Unwandelbarkeit der Verhältnisse, in denen sich die Elemente zu chemischen Verbindungen gesellen. Mit der Erweiterung unseres Gesichtskreises suchten wir nach einer Sprache, welche uns die gewonnenen Erfahrungen scharf und bündig wiedergäbe, und fanden dieselbe in der systematischen Bezeichnung der Elemente und ihrer Verbindungen durch Buchstabensymbole. Soweit wurzelten unsere Vorstellungen im Boden des Versuches, dessen Ergebniss uns unmittelbar vor Augen getreten war; allein auf den Ueberzeugungen fussend, welche das Zeugniss schlagender Versuche vermittelt hatte, durften wir schon eine Reihe von Thatsachen, die unserer Anschauung nicht mehr in demselben Maasse zugänglich waren, in den Kreis der Betrachtung ziehen. Auf diese Weise versuchten wir es, indem wir abwechselnd Erscheinungen beobachteten und nicht beobachtete Erscheinungen discutirten, den Grund zu einem Gebäude zu legen, in dessen Fachwerk die mannigfaltigsten Thatsachen in übersichtlicher, weil geordneter, Reihenfolge Platz finden sollen.

Wenn der Rückblick auf das durchmessene Gebiet nicht

ganz unbefriedigend erscheint, so sei es darum nicht vergessen, dass wir unseren Weg erst angetreten haben. Unsere Vorstellungen sind aus dem Studium einer ganz beschränkten Anzahl von Elementen und ihrer Verbindungen hervorgewachsen; in dem Maasse, als wir mit einer grösseren Reihe zu ordnender Thatsachen vertraut werden, müssen sich diese Vorstellungen erweitern und schärfer präcisiren.

Mittlerweile bleibt uns jedoch noch Vieles zu lernen übrig, ohne dass wir über die fünf Elemente Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, welche unsere Aufmerksamkeit bisher fast ausschliesslich in Anspruch genommen haben, hinauszugehen brauchten; sind es ja doch nur die Wasserstoffverbindungen der vier letztgenannten Elemente, welche wir bisher eingehend betrachtet haben. So sehr nun aber auch unser Interesse für diese vier typischen Wasserstoffverbindungen gerechtfertigt erschien, insofern wir in ihnen die Hauptpfeiler unseres Baues zu erkennen glaubten, so dürfen wir darum nicht versäumen, die Bekanntschaft einer zahllosen Reihe von Verbindungen zu machen, an deren Zusammensetzung der Wasserstoff keinen Antheil nimmt. An der Spitze dieser neuen Classe von Körpern begegnen wir den Verbindungen, welche das Chlor, der Sauerstoff, der Stickstoff, der Kohlenstoff mit einander bilden. In der erschöpfenden Betrachtung dieser reichhaltigen, aber doch immer beschränkten Gruppe böte sich uns die geeignetste Vorschule für die Bewältigung des darüber hinaus sich erstreckenden, fast grenzenlosen Gebietes; allein für die Zwecke der vorliegenden Einleitung, welche gewisse Schranken nicht überschreiten darf, müssen wir uns begnügen, aus der reichen Kette der zu betrachtenden Erscheinungen ein einzelnes Glied herauszugreifen. Wir wollen zu dem Ende das Verhalten des Stickstoffs zu dem Sauerstoff der Untersuchung unterwerfen.

# VII.

Verhalten des Stickstoffs zu dem Sauerstoff. — Salpetersäure — Anhydrid — ihre Zusammensetzung — ihre Zersetzung — durch die Wärme, — durch Metalle — durch Zinn, unter Bildung von Untersalpetersäure, — durch Silber, unter Bildung von salpetriger Säure — durch Kupfer, unter Bildung von Stickstoffoxid — durch Zink, unter Bildung von Stickstoffoxidul. — Charaktere dieser Producte — ob chemische Verbindungen, ob mechanische Mischungen. — Erweiterung des Begriffes der chemischen Verbindung. — Vereinigung zweier Elemente in verschiedenen Verhältnissen — Gesetz der multiplen Proportionen. Verhältnisse der Volume fertiger Verbindungen zu den Volumen ihrer Bestandtheile.

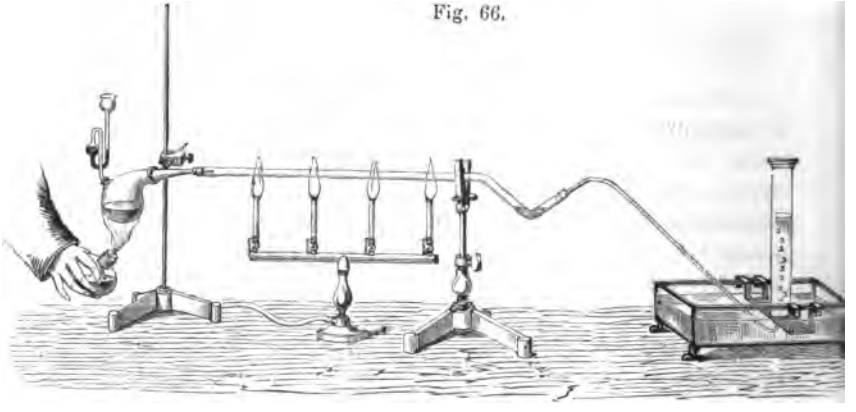
Wenn wir den Stickstoff in seinem Verhalten zum Sauerstoff studiren, so lenkt sich unsere Aufmerksamkeit alsbald einem der kräftigsten und häufigst angewendeten Agentien zu, über welche der Chemiker gebietet. Unter dem Namen Aqua fortis ist seit Jahrhunderten eine Flüssigkeit bekannt, welche gegenwärtig für die Zwecke der Industrie im Grossen dargestellt und als Salpetersäure bezeichnet wird. Diese Flüssigkeit enthält neben Wasser eine Verbindung von Stickstoff mit Sauerstoff, welche, wenn von dem Wasser vollständig getrennt, wasserfreie Salpetersäure oder Salpetersäure-Anhydrid genannt wird. Die Trennung gelingt nicht ganz so leicht, wie bei der Chlorwasserstoffsäure, welche, wie wir uns erinnern, für diesen Zweck nur zum Sieden erhitzt zu werden brauchte. Durch geeignete Mittel, deren Betrachtung einer späteren Periode vorbehalten bleiben muss, hat man gleichwohl diese völlige Entwässerung der Salpetersäure bewerkstelligt.

Die wasserfreie Salpetersäure stellt weisse schmelzbare Krystalle dar, in denen die Analyse auf je 2 Vol. Stick-

stoff 5 Vol. Sauerstoff, oder dem Gewicht nach auf 28 Theile Stickstoff 80 Theile Sauerstoff nachgewiesen hat. Die wasserfreie Salpetersäure ist eine Verbindung von höchst geringer Beständigkeit. Schon bei gelindem Erwärmen zerlegt sie sich unter Entwicklung rother Dämpfe, welche beim Durchleiten durch Wasser zum grossen Theil verschluckt werden; der aus dem Wasser austretende Antheil ist ein farbloses Gas, welches man mit Leichtigkeit als Sauerstoff erkennt.

Allein nicht nur im wasserfreien Zustande zeigt die Salpetersäure diese leichte Zersetzbarkeit. Die gewöhnliche wasserhaltige Säure liefert beim Erhitzen Dämpfe, welche sich bei schwacher Rothglühhitze in eine ähnliche Mischung von in Wasser löslichen rothen Dämpfen und farblosem Sauerstoff zerlegen. Fig. 66 zeigt einen für die Anstellung dieses Ver-

Fig. 66.



suches geeigneten Apparat. Die Salpetersäure wird in einer Glasretorte zum Sieden gebracht, deren ausgezogener Hals mittelst eines Korkes in eine Glasröhre befestigt ist, welche durch Gasflammen zu einer die Salpetersäuredämpfe zersetzenden Temperatur erhitzt wird. Das vordere Ende dieser Röhre ist knieförmig gebogen; der kaltgehaltene Bug dient zur Verdichtung unzersetzt verflüchtigter Salpetersäure. In die Mündung endlich ist ein Entbindungsrohr eingepasst, welches die

rothen Dämpfe in eine Wasserwanne zu führen und den gewaschenen Sauerstoff in Cylindern aufzusammeln gestattet. Bei rascher Abkühlung der aus der erhitzten Röhre austretenden Salpetersäuredämpfe könnte das Wasser der Wanne in der Entbindungsröhre aufsteigen und, in die glühende Röhre tretend, Veranlassung zu einer heftigen Explosion geben. Diese Gefahr ist durch eine in den Tubulus der Retorte eingeriebene Sicherheitsröhre beseitigt, deren Verschlingung durch eine kleine Quecksilbersäule gesperrt ist. Bei plötzlich durch rasche Abkühlung bedingter Druckverminderung im Inneren des Apparates würde die Luft durch das Quecksilberventil eindringen, ehe das Wasser der Wanne zurücksteigen könnte.

Eine aus 2 Vol. Stickstoff und 5 Vol. Sauerstoff bestehende Verbindung sehen wir in diesem Versuche einen gewissen Antheil Sauerstoff entlassen, und es erhellt daraus, dass die rothen Dämpfe, was immer sonst ihre Natur sein mag, auf 2 Vol. Stickstoff weniger als 5 Vol. Sauerstoff enthalten müssen.

Die Abscheidung dieser rothen Dämpfe aus der Salpetersäure lässt sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur erreichen, wenn man die Säure der Einwirkung gewisser Körper aussetzt, welche, wie z. B. die Mehrzahl der Metalle eine grosse Anziehung für den Sauerstoff besitzen.

Zinn, Silber, Kupfer, Zink werden schon beim blossen Eintauchen in Salpetersäure mit Heftigkeit angegriffen; es entwickeln sich, wie bei der Einwirkung der Wärme, gasförmige Producte, denen aber diesmal kein Sauerstoff beigemengt ist.

Der früher freigewordene Sauerstoff wird jetzt von den Metallen in Beschlag genommen, welche sich damit zu sauerstoffhaltigen Verbindungen, Oxiden vereinigen. Die Menge des so entzogenen Sauerstoffs wechselt mit der Natur des Metalls und mit den Bedingungen des Versuchs, insbesondere der Temperatur und des Verdünnungsgrades der angewendeten Säure.

Das Zinn entzieht der Salpetersäure unter günstigen Umständen $^1/_5$ ihres Sauerstoffs unter Entwickelung braunrother Dämpfe, welche sich bei niedriger Temperatur zu einer braunen Flüssigkeit und, wenn vollständig entwässert, selbst zu

weissen Nadeln verdichten. Diese Verbindung, welche den Namen Untersalpetersäure führt, enthält 2 Vol. Stickstoff mit 4 Vol. Sauerstoff verbunden, oder dem Gewicht nach 28 Gewichtstheile des ersteren mit 64 Gewichtstheilen des letzteren Elements.

Unter geeigneten Bedingungen der Einwirkung des Silbers ausgesetzt, verliert die Salpetersäure $^2/_5$ ihres Sauerstoffgehaltes und verwandelt sich in einen gelblich-rothen Dampf, der beim Abkühlen zu einer blau-grünen Flüssigkeit verdichtet wird und den Namen salpetrige Säure erhalten hat. Letztere enthält 2 Vol. Stickstoff mit 3 Vol. Sauerstoff verbunden, oder dem Gewicht nach 28 Theile Stickstoff verbunden mit 48 Theilen Sauerstoff.

Bringt man Kupfer mit der Salpetersäure in Berührung, so eignet sich das Metall $^3/_5$ ihres Sauerstoffgehaltes an; es entwickelt sich ein farbloses Gas, welches 2 Vol. Stickstoff mit 2 Vol. Sauerstoff oder 28 Gewichtstheile des ersteren mit 32 Gewichtstheilen des letzteren Elementes verbunden enthält. Dieses Gas, welches die Chemiker Stickstoffoxid genannt haben, besitzt die merkwürdige Eigenschaft, in Berührung mit der Luft sich in gelblich-rothe Dämpfe zu verwandeln, indem durch Sauerstoffaufnahme wieder die sauerstoffreichere salpetrige Säure gebildet wird.

Unter dem Einflusse des Zinks endlich werden der Salpetersäure bei wohlgeleitetem Versuche nicht weniger als $^4/_5$ ihres Sauerstoffgehaltes entzogen, unter gleichzeitiger Entwickelung eines im Wasser etwas löslichen, farblosen Gases, welches sich auch mit der Luft in Berührung farblos erhält. In diesem Gase, welches wir Stickstoffoxidul nennen, sind 2 Vol. Stickstoff mit 1 Vol. Sauerstoff, dem Gewichte nach 28 Theile Stickstoff mit 16 Theilen Sauerstoff gesellt.

In diesen Versuchen sind wir daher mit nicht weniger als fünf verschiedenen Verbindungen des Stickstoffes mit dem Sauerstoff bekannt geworden, deren Zusammensetzung dem Volum und Gewicht nach in der folgenden Tabelle zusammengestellt ist.

| Name. | Zusammensetzung. Dem Volum nach Stickstoff | Sauerst. | Dem Gewicht nach Stickstoff | Sauerstoff | Formel. |
|---|---|---|---|---|---|
| Stickstoffoxidul .. | 2 Vol. | + 1 Vol. | $14\times2=28$ | + 16 | $N_2O$ |
| Stickstoffoxid .... | 2 Vol. | + 2 Vol. | „ $28$ | $+16\times2=32$ | $N_2O_2$ |
| Salpetrige Säure .. | 2 Vol. | + 3 Vol. | „ $28$ | $+16\times3=48$ | $N_2O_3$ |
| Untersalpetersäure | 2 Vol. | + 4 Vol. | „ $28$ | $+16\times4=64$ | $N_2O_4$ |
| Salpetersäure..... | 2 Vol. | + 5 Vol | „ $28$ | $+16\times5=80$ | $N_2O_5$ |

Was uns bei sorgfältiger Betrachtung dieser merkwürdigen Reihe von Verbindungen zunächst auffällt, ist ihre Mannigfaltigkeit, der geringen Anzahl von Producten gegenüber, welche uns frühere Versuche lieferten.

Bis jetzt sind wir nur mit einer chemischen Verbindung von Wasserstoff mit Chlor, von Wasserstoff mit Sauerstoff, von Wasserstoff mit Stickstoff bekannt geworden, obwohl wir mechanische Mischungen dieser Gase in jedem Verhältnisse erhalten konnten. Wir waren daher innerhalb der Gränzen unserer damaligen Erfahrung, als wir die chemische Verbindung von der mechanischen Mischung in der Weise unterschieden, dass wir in der ersteren die Elemente in einem einzigen unveränderlichen Verhältnisse zusammentretend annahmen, während sie sich zur Bildung mechanischer Mischungen in mannigfachen Verhältnissen gesellen können.

Angesichts der Erscheinungen, mit denen wir soeben bekannt geworden sind, können wir diese Vorstellung offenbar nicht länger gelten lassen. Wenn die fünf eben betrachteten Körper chemische Verbindungen und nicht mechanische Mischungen sind, so muss sich unsere frühere Auffassung der chemischen Verbindung in der Art umgestalten und erweitern, dass sie diese Körper mit einschliesst; dass diese Körper aber wahre chemische Verbindungen sind, dafür besitzen wir unzweideutige Beweise, einmal in der Bestimmtheit ihrer Zusammensetzung, dann aber auch in der wesentlichen Verschiedenheit ihrer Eigenschaften von den Eigenschaften ihrer elementaren Bestandtheile.

Stickstoff und Sauerstoff sind farblose Gase, unlöslich in Wasser, welche sich nicht zu Flüssigkeiten und noch weniger zu starren Körpern verdichten lassen. Die wasserfreie Salpe-

tersäure einerseits und andererseits die Untersalpetersäure erstarren bei niedriger Temperatur zu weissen krystallinischen Körpern. Die salpetrige Säure verdichtet sich bei niedriger Temperatur zu einer blaugrünen Flüssigkeit, das Stickstoffoxid nimmt bei Berührung mit Luft eine braunrothe Farbe an, das Stickoxidul endlich löst sich in Wasser mit grösserer Leichtigkeit auf als seine beiden Bestandtheile.

Es ist somit erwiesen, dass diese Körper keineswegs mechanische Mischungen, sondern wahre chemische Verbindungen des Stickstoffs und des Sauerstoffs sind, und wir werden auf diese Art unabweisbar zu der höchst wichtigen Schlussfolgerung geführt, dass sich zwei Elemente in mehreren Verhältnissen zu wahren chemischen Verbindungen vereinigen können, von denen jede verschieden von der anderen und alle verschieden wieder von den elementaren Bestandtheilen sind. Der Unterschied zwischen mechanischer Mischung und chemischer Verbindung ist desshalb nicht weniger scharf ausgesprochen. In der mechanischen Mischung gesellen sich die Elemente in den mannigfaltigsten Verhältnissen, deren Zahl durch willkürliche Steigerung des einen oder des anderen Bestandtheils ins Unendliche vermehrt werden kann; in der chemischen Verbindung sind die Elemente in nur wenigen Verhältnissen geeinigt. Auf der einen Seite begränzte, auf der andern eine schrankenlose Mannigfaltigkeit; auf der einen Seite scharf bestimmte, auf der andern Seite ganz willkürliche Verhältnisse.

Die möglichen Mischungen des Stickstoffs und des Sauerstoffs lassen sich in Zahlen nicht wiedergeben, der aufgefundenen Verbindungen sind nur fünf; 2 Vol. Stickstoff verbinden sich chemisch, wie wir gesehen haben, entweder mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Vol. Sauerstoff, und so weit unsere Erfahrung reicht in keinem anderen Verhältnisse; sollte es aber jemals gelingen, weitere wahre Verbindungen des Stickstoffs und des Sauerstoffs hervorzubringen, so spricht alle chemische Erfahrung dafür, dass diese Verbindungen sich nach ähnlich einfachen Verhältnissen gebildet erweisen werden.

Das Studium der Verbindungen des Stickstoffs und des

Sauerstoffs führt uns aber noch zu einer weiteren Erfahrung von höchster Wichtigkeit. Nicht nur ist die Anzahl dieser Verbindungen eine beschränkte, sondern die einzelnen Verbindungen stehen auch, was ihre Zusammensetzung anlangt, in den einfachsten Beziehungen zu einander. Diese Einfachheit erschliesst sich durch einen Blick auf die Volumspalte unserer Tabelle der Stickstoff- und Sauerstoff-Verbindungen.

Die mit 2 Vol. Stickstoff verbundenen Sauerstoffvolume wachsen in einfachen Multiplen des kleinsten Sauerstoffvolums, die zweite, dritte, vierte, fünfte Verbindung enthalten das zwei-, drei-, vier-, fünffache des in der ersten Verbindung enthaltenen Sauerstoffvolums. In dieser Reihe herrscht keine Willkür, wie in einer Reihe mechanischer Mischungen.

Indem wir die Menge des Stickstoffs in sämmtlichen Verbindungen constant setzen, sehen wir die Sauerstoffmenge sprungweise wachsen. In der Volum-Spalte unserer Tabelle fällt uns dieses Steigen des Sauerstoffs in bestimmt abgemessenen Sprüngen dem Volum nach, in der Gewichts-Spalte dem Gewichte nach in die Augen, während sich in den Formeln der letzten Spalte dieses regelmässige Wachsthum dem Volum und Gewicht nach gleichzeitig spiegelt.

Aus diesen Thatsachen, deren Kenntniss wir dem Studium einer einzigen Reihe von Verbindungen verdanken, tritt uns eins der wichtigsten und umfassendsten Gesetze der Chemie entgegen, welches alle Verbindungen beherrscht, die einfachen, wie die complicirten, und auf diese Weise den Zusammenhang zwischen den einfachsten und verwickeltesten Erscheinungen vermittelt.

Die Verbindungen des Chlors mit dem Sauerstoff bilden eine ganz ähnliche Reihe, wie die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, welche wir besprochen haben, während der Wasserstoff und Sauerstoff, welche wir bisher nur zu Wasser vereint gesehen haben, sich zu einer zweiten Verbindung, dem sogenannten Wasserstoffhyperoxid, verbinden, in welchem mit einer gegebenen Menge Wasserstoff zwei Mal soviel Sauerstoff als im Wasser verbunden ist.

Aus diesen Beobachtungen folgt indessen keineswegs die Nothwendigkeit, dass sich je zwei Elemente in mehr als einem Verhältnisse vereinigen müssen. Wasserstoff und Chlor, soweit unsere Kenntnisse reichen, verbinden sich nur in dem einen Verhältnisse, welches die Bildung von Chlorwasserstoffsäure bedingt und in ganz ähnlicher Weise hat man bis jetzt nur eine Verbindung des Wasserstoffs und Stickstoffs, nämlich das Ammoniak erzielt.

Die Zusammensetzung der fünf Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, denen wir bereits eine so wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse verdanken, beansprucht unser Interesse noch nach einer anderen Richtung. Die Annahme einer constanten Menge Stickstoff (dem Volum oder dem Gewicht nach) in allen diesen Verbindungen ist ganz geeignet, die regelmässige Stufenfolge an den Tag treten zu lassen, in welcher die Sauerstoffmenge von dem Anfang bis zum Ende der Reihe wächst. Allein diese Darstellungsweise hat andererseits den Nachtheil, dass sie zweien der in die Reihe gehörigen Verbindungen den einfachsten Ausdruck, welcher möglich ist, vorenthält. Ein Blick auf die Formeln der Reihe

$$N_2O \quad N_2O_2 \quad N_2O_3 \quad N_2O_4 \quad N_2O_5$$

zeigt uns, dass die zweite und vierte Verbindung $N_2O_2$ (Stickstoffoxid) und $N_2O_4$ (Untersalpetersäure) sich einfacher durch die halbirten Formeln geben lassen. Die Formeln:

$$\frac{N_2O_2}{2} = NO \quad \text{und} \quad \frac{N_2O_4}{2} = NO_2$$

sind offenbar die einfachsten Ausdrücke für Stickstoffoxid und Untersalpetersäure. Durch Einführung dieser veränderten Formeln gestaltet sich die Stickstoff-Sauerstoffreihe in folgender Weise:

$$N_2O \quad NO \quad N_2O_3 \quad NO_2 \quad N_2O_5.$$

Allein Vereinfachung ist nicht der einzige Vortheil, welcher aus dieser Umgestaltung der Formeln hervorgeht. Wenn wir die Product-Volume ins Auge fassen, welche die halbirten Formeln darstellen, so zeigt es sich, dass dieselben mit dem Productvolum übereinstimmen, welchem die Formel ($N_2O$)

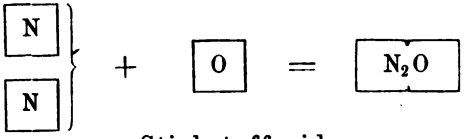
des ersten Gliedes der Stickstoff-Sauerstoffreihe entspricht, und es zeigt sich ferner, dass dieses Productvolum mit dem normalen Productvolum zusammenfällt, welches die Raumerfüllung unserer typischen Wasserstoffverbindungen, der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases bezeichnet. In allen diesen Fällen betrugen diese Productvolume das Doppelte des Volums der Wasserstoffeinheit. In anderen Worten, wenn sich Stickstoff und Sauerstoff in den Gewichtsmengen vereinigen, welche durch die Formeln $N_2O$, $NO$ und $NO_2$ ausgedrückt werden, so erfüllen die gebildeten Verbindungen nicht nur denselben Raum, sondern dieser Raum fällt auch mit dem Raume zusammen, in welchem die durch $HCl$, $H_2O$, $H_3N$, $H_4C$ ausgedrückten Gewichtsmengen Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Grubengas Platz finden.

Von den fünf Gliedern der Stickstoff-Sauerstoffreihe zeigen sich also nicht weniger als drei auf dasselbe Volum verdichtet, welches unsere typischen Wasserstoffverbindungen einnehmen, und es wirft sich die berechtigte Frage auf, ob die beiden übrigen Glieder — die Verbindungen $N_2O_3$ und $N_2O_5$ — demselben Verdichtungsgesetze gehorchen? Auf anderem Gebiete gesammelte Erfahrungen, welche uns eben noch nicht zugänglich sind, stellen eine bejahende Antwort auf diese Frage in Aussicht, allein Schwierigkeiten besonderer Art haben bis jetzt eine Entscheidung derselben durch den Versuch vereitelt.

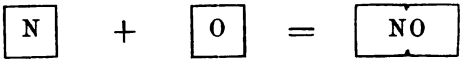
Wir müssen also bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse das erste, zweite und vierte Glied der Stickstoff-Sauerstoffreihe von dem dritten und fünften Gliede unterscheiden, insofern die Productvolume der drei erstgenannten durch Beobachtung festgestellt sind, während sie für die zwei letztgenannten nur aus Analogieen erschlossen werden können.

Bei der graphischen Darstellung der fünf Verbindungen geben wir die noch zu ermittelnden Productvolume der salpetrigen Säure und der Salpetersäure wieder in den punktirten Linien, durch welche wir bereits mehrfach ähnliche Zweifel angedeutet haben.

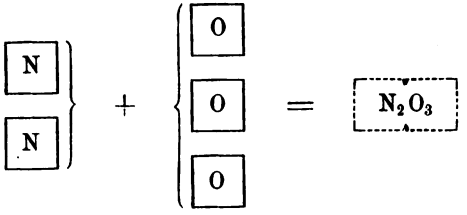
Stickstoffoxidul.



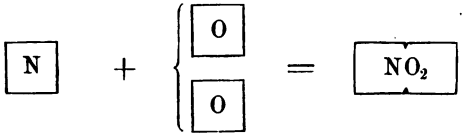

Stickstoffoxid.



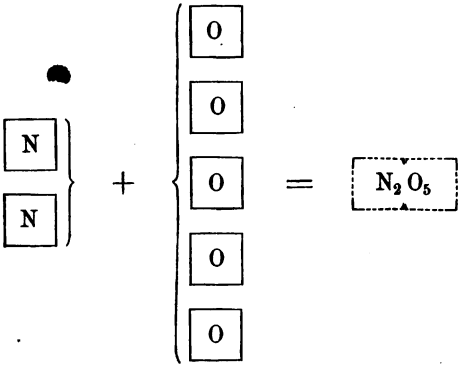

Salpetrige Säure.




Untersalpetersäure.




Salpetersäure.



Vergleichen wir die Verdichtungsverhältnisse, welche diese Tabelle zeigt, mit den Verdichtungsverhältnissen der Elemente unserer typischen Wasserstoffverbindungen (siehe S. 77 u. 116) so ergiebt es sich, dass das erste und vierte Glied der Reihe, die Verbindungen $N_2O$ und $NO_2$, obwohl ihrer eigenen Structur nach Gegensätze, dennoch, was die Verdichtungsverhältnisse der zusammentretenden Elemente ($^2/_3$) anlangt, treue Nachbildungen des Wassers ($H_2O$) sind. In dem zweiten Gliede (NO) sind die Elemente ohne Verdichtung ($^1/_1$), ähnlich wie in der Chlorwasserstoffsäure (HCl), verbunden. Das dritte und fünfte Glied endlich, die salpetrige Säure ($N_2O_3$) und die Salpetersäure ($N_2O_5$) würden, falls sich unsere Annahme hinsichtlich ihrer volumetrischen Construction bestätigt, weniger einfache Verdichtungsverhältnisse ($^2/_5$ und $^2/_7$) darstellen, für welche unsere bisherigen Erfahrungen kein Vorbild liefern, deren Complicirtheit aber in zahllosen, wohlbekannten Fällen noch um Vieles übertroffen wird.

Mit dem nöthigen Vorbehalte, welchen die bis jetzt nur wahrscheinlichen Volumgewichte der salpetrigen Säure und der Salpetersäure erheischen, dürfen wir unsere Erfahrungen über die Verdichtung, welche die Elemente bei ihrem Zusammentreten zu chemischen Verbindungen zeigen, in folgender Weise zusammenfassen:

Volumetrische Zusammensetzung und Verdichtung chemischer Verbindungen zweier Elemente.

| Bestandtheile. | | | | Product. | Verdichtungsverh. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Vol. | + | 1 Vol. | = | 2 Vol. | 1 |
| 1 Vol. | + | 2 Vol. | = | 2 Vol. | $^2/_3$ |
| 1 Vol. | + | 3 Vol. | = | 2 Vol. | $^1/_2$ |
| 2 Vol. | + | 3 Vol. | = | 2 Vol. | $^2/_5$ |
| 2 Vol. | + | 5 Vol. | = | 2 Vol. | $^2/_7$ |

# VIII.

Uebergang von abstracten zu concreten Volumen und Gewichten. — Nothwendigkeit der Wahl eines Maass- und Gewichtssystems für die Einheit der auszudrückenden concreten Werthe. — Schwierigkeit dieser Wahl wegen Mangels eines allgemein angenommenen Maass- und Gewichtssystems. — Hemmniss für den Fortschritt der Wissenschaft im Allgemeinen wegen dieses Mangels. — Das metrische System. — Gründe für dessen Annahme. — Darlegung seiner Ableitung und seines Nomenclatur-Princips. — Vergleichung mit dem preussischen und englischen Maasse. — Wasserstoff-Liter-Gewicht oder Krith. — Die Gasvolumgewichte der Elemente und ihrer Verbindungen, in Krithen gelesen, drücken die absoluten Gewichte von 1 Liter Gas bei $0^0$C. und $0^m,76$ Druck aus.

Bei Betrachtung der Volum- und Gewichtsverhältnisse, in denen sich die Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen, haben wir bisher alle Zahlen auf den Wasserstoff als Einheit bezogen, ohne den Gang der Entwicklung durch die Wahl eines Volums von bestimmter Abmessung zu verwickeln, dessen Gewicht als Maass der Vergleichung bei verschiedenen Körpern hätte dienen können.

Diese Wahl, welche unseren bisher rein abstracten Formeln eine concrete Bedeutung und mithin erhöhten praktischen Werth verleihen wird, darf gleichwohl nicht länger hinausgeschoben werden, und es wirft sich die Frage auf, welches von den zahlreichen in Anwendung gekommenen Maass- und Gewichtssystemen sich für den Ausdruck der erforderlichen Einheiten vorzugsweise eigne? Angesichts dieser Frage fühlen wir uns versucht, den Gegenstand, um den es sich zunächst handelt, einen Augenblick zu verlassen, um möglichst

gedrängt eine Parenthese einzuschieben. Es tritt uns nämlich bei dieser Frage die ganze Wucht der Hindernisse entgegen, welche der Mangel eines allgemeinen von sämmtlichen civilisirten Nationen angenommenen Maass- und Gewichtssystems der Pflege der Wissenschaft und der Verbreitung ihres Erwerbs in den Weg stellt. Statt eines solchen einheitlichen Systemes gilt noch immer eine zahllose und verworrene Mannigfaltigkeit besonderer Maasse und Gewichte, verschieden in jedem Lande und in jedem Zweige der Gewerbthätigkeit, verschieden sogar in einzelnen Provinzen, in kleinen Städten und Landgemeinden. Die Maasseinheiten haben sich auf diese Weise dergestalt vermehrt, dass ihre Aufzählung allein dickleibige Bände füllt, und die Verwirrung wird noch durch den Umstand gesteigert, dass Gewichte und Maasse, welche wie Pfund, Fuss, Scheffel in vielen Ländern denselben Namen führen, nichtsdestoweniger in verschiedenen Localitäten ganz ungleiche Werthe haben, deren Zahl sich auf Hunderte beläuft und — könnte man sämmtliche Werthe zusammenstellen — sicherlich nach Tausenden zu bemessen sein würden.

Man kann sich kaum einer Uebertreibung schuldig machen, wenn man von den Hindernissen spricht, welche diese Maassverwirrung dem Sammeln und Vergleichen der von verschiedenen Nationen gewonnenen Erfahrungen oder verschiedene Länder betreffenden statistischen Nachrichten in den Weg stellt. Die ernstesten Bestrebungen scheitern an dieser rein materiellen Schwierigkeit und die wichtigsten Schlussfolgerungen unterbleiben, weil ihnen die hinreichend breite Grundlage des Thatsächlichen fehlt, auf welcher alle wahre Wissenschaft beruht.

Die vergleichbare Zusammenstellung der Forschungen in nur zwei oder drei Ländern wie Deutschland, England und Frankreich, welche sich verschiedener Maass- und Gewichtssysteme bedienen, erheischt Opfer an Zeit und Kraft, beklagenswerth, wenn sie gebracht werden, aber noch mehr zu beklagen, wenn sie nicht gebracht werden und — wie dies nur

zu häufig der Fall ist — die Erfahrungen der einen Nation ein versiegeltes Buch bleiben für die Forscher der andern.

Allein es muss genügen, an Uebelstände erinnert zu haben, deren flüchtige Erwähnung bereits eine Abschweifung von dem eigentlichen Gegenstande unserer Untersuchung ist. Wir durften uns aber dieser Gelegenheit nicht begeben, von Neuem auf die Nothwendigkeit hinzuweisen, der bestehenden Verwirrung durch die Annahme eines allgemeinen einheitlichen Maass- und Gewichtssystems ein Ende zu machen.

Wir gelangen auf diese Weise zu der Frage, welches von den zahllosen Systemen sich am meisten der allgemeinen Annahme empfiehlt? In andern Worten — und um den Faden unserer Betrachtung wieder aufzunehmen — welchem Systeme sollen wir unsere Maass- und Gewichts-Einheiten entnehmen, wenn es sich darum handelt, den bisher abstracten Symbolen und Formeln concrete Werthe unterzulegen?

Bei Beantwortung dieser Frage, über welche — es kann nicht geläugnet werden — die allergrössten Meinungsverschiedenheiten herrschen, entscheiden wir uns ohne das geringste Bedenken für das französische Metersystem. Seine Einfachheit bei allumfassender Vollständigkeit haben ihm bereits die Anerkennung der wissenschaftlichen Welt gesichert und schon ist dasselbe in verschiedenen Ländern das gesetzliche Maasssystem für den gewöhnlichen Lebensverkehr geworden. Es kann nicht verkannt werden, dass sich bei fast allen Völkern Europas ein entschiedener Zug nach dem metrischen Systeme kundgiebt; und diese Stimmung kann nicht ohne Einfluss auf die Beurtheilung einer Frage bleiben, bei deren Entscheidung Einheit des Wollens und Allgemeinheit des Handelns die eigentlichen Zwecke sind, deren Erreichung wir anstreben.

Wir sind bis jetzt nur selten in den Fall gekommen, concrete Maass- oder Gewichtsangaben zu machen; mit der Erweiterung des bearbeiteten Gebietes werden sich diese Fälle vielfach bieten. Wie bisher, werden wir auch fernerhin unter allen Umständen uns des metrischen Systems bedienen. Es

scheint daher nicht unpassend, eine kurze Skizze dieses Systems, welches das gemeinsame Maass der Welt werden wird, an dieser Stelle einzuflechten.

Das französische Metersystem, in allen seinen Anwendungen als Maass der Länge, der Fläche, des Raumes, als Maass endlich des erfüllten Raumes, als Gewicht, gründet sich auf eine einzige lineare Einheit, welche man der einfachsten und erhabensten aller Wissenschaft, der Astronomie, entnehmen zu müssen geglaubt hat. Diese Lineareinheit ist der vierzigmillionste Theil des Umfanges unseres Planeten, wie er durch einen Gürtel, welcher eine durch die Axe gelegte Fläche umspannt, gemessen wird. Der vierzigmillionste Theil dieses Erdgürtels oder Meridians hat den einfachen, aber glücklich gewählten Namen Meter (von μέτρον, Maass) erhalten. Dieser einzigen Grösse, wie einer gemeinsamen Wurzel, entstammt mit allen seinen Verzweigungen das französische Maass- und Gewichtssystem, mit vollem Rechte das metrische genannt. Durch decimale Division sich verkürzend, durch decimale Multiplication sich verlängernd, in andern Worten mit 10, mit 100, mit 1000 u. s. w. dividirt oder multiplicirt, liefert das Meter alle Grade linearer Messung, von der Scala, in welcher die Ergebnisse der feinsten mikroskopischen Forschung ihren Ausdruck finden, bis zu dem Maasse, in welchem der Astronom das Firmament umspannt und die mächtigen Bahnen der Sterne verzeichnet. Es war gewiss ein eben so glücklicher, wie grossartiger Gedanke, welcher dem neuen Systeme gleich in seiner ersten Anlage einen so encyclopädischen Charakter lieh, dass sich aus ihm nach einfachstem Gesetze, eine ganze Reihe von Maasseinheiten entwickeln liessen, scharf gesondert in Werth und Bezeichnung, allein wieder aufs innigste verbunden, durch ihre directe Vergleichbarkeit, und für alle Grade des Messens, in der Richtung des Kleinen wie des Grossen, den geeigneten Ausdruck liefernd.

Wie aus dem linearen Meter, durch decimale Verlängerung und Verkürzung die allgemeinen Längenmaasse entstehen, gerade so liefert das Quadrat-Meter, durch decimale Division und Multiplication, alle Abstufungen des Flächenmaasses,

von der kaum sichtbaren Eintheilung auf dem Mikrometer des Physikers, bis zu den Quadraten, welche auf der Karte des Feldmessers verzeichnet sind und dem noch weit grösseren Quadratmaass, in welchem der Geograph den Flächeninhalt von Continenten bemisst.

In gleicher Weise endlich erhalten wir von dem auf dem Quadratmeter erhobenen Würfel durch decimale Division oder Multiplication die ganze Stufenleiter der verwandten Hohl- und Körpermaasse, in andern Worten die verschiedenen Einheiten für die Messung des Raumes, ob leer, ob erfüllt. Wir multipliciren das Cubik-Meter mit einer Million und erhalten eine Maasseinheit, in der sich die Capacität des Oceans und das in ihm enthaltene Wasservolum ausdrücken lässt. Wir dividiren mit einer Million und gelangen zu einer räumlichen Maasseinheit, welche mit dem Volum des Würfels übereinstimmt, wie ihn der Spieler handhabt.

Es ist eben dieses Volum, ein Milliontheil des Cubikmeters, welches mit destillirtem Wasser gefüllt, uns die metrische Einheit des Gewichts, das Gramm liefert — ein Uebergang, wie bewundernswürdig in seiner Einfachheit und wie nützlich in seinen Anwendungen! Die volumetrische und die ponderale Messung der Materie gehen Hand in Hand, und die Darstellung dieser verschiedenen Werthe in verwandten Zahlenausdrücken erlaubt die directe Vergleichung beider Werthe und erleichtert auf diese Weise die Lösung einer Unzahl von theoretischen und praktischen Aufgaben, welche die Natur uns stellt!

Die decimale Division und Multiplication des Gramms liefert uns in diesem einfachen und grossartigen Systeme die Scala der Gewichtseinheiten. Der millionste Theil des Gramms ist nicht mehr fähig, die feinste Wage in Bewegung zu setzen, das millionfache Gramm ist die Gewichtseinheit für schwere Güter; mit Tausendsteln des Gramms arbeitet der Chemiker, das tausendfache Gramm ist das Gewicht für die Kleingeschäfte des Handels und der Gewerbe. Der Astronom, wenn es sich darum handelt diesen oder jenen Himmelskörper zu wiegen, braucht

nur das millionfache Gramm auf decimalem Wege von neuem zu vergrössern, um eine Gewichtseinheit zu erhalten, welche sich für seine Zwecke eignet. Mit der Annahme dieser einheitlichen Scala sind die Bewegungen der Gestirne in directe Vergleichung gesetzt mit den Schwingungen der Wage, auf welcher der Chemiker seine Substanz für die Analyse abwägt.

Noch einen Augenblick müssen wir bei den Einzelnheiten und zumal bei dem Nomenclaturprincipe des metrischen Systems verweilen.

Es ist in seiner Art einfach und bewundernswerth wie das System selbst. Wir brauchen nur den Namen der Längen-, Flächen-, Raum- und Gewichtseinheit dem Gedächtniss einzuprägen, und überdies zu behalten, dass Vorsetzung der griechischen Zahlwörter die decimale Multiplication, Vorsetzung der lateinischen Zahlwörter die decimale Division dieser Einheiten andeutet, und aus diesen einfachen Elementen ist das ganze System in wenigen Minuten aufgebaut.

Die griechischen Vorsatzzahlwörter für 10, 100 und 1000 sind beziehungsweise Deka, Hekto und Kilo.

Die lateinischen Vorsatzzahlwörter für 10, 100 und 1000 sind beziehungsweise Deci, Centi und Milli.

Multipliciren und dividiren wir die Längeneinheit, das Meter, mit 10, 100 und 1000, und construiren wir für die so erhaltenen Maasse die Namen nach diesem Nomenclaturprincip.

Durch Multiplication erhalten wir die folgende Reihe:

Längen-Maass.

Einheit — 1 Meter.

1. Mehrfache des Meters.

| | Meter. |
|---|---|
| Meter | = 1 |
| Dekameter | = 10 |
| Hektometer | = 100 |
| Kilometer | = 1000 |

Durch Division entsteht die zweite Reihe:

2. Theile des Meters.

| | Meter. | | |
|---|---|---|---|
| Meter | = 1 | | |
| Decimeter | = 0,1 | oder $\frac{1}{10}$ | eines Meters. |
| Centimeter | = 0,01 | „ $\frac{1}{100}$ | „ |
| Millimeter | = 0,001 | „ $\frac{1}{1000}$ | „ |

In der griechischen Reihe bieten sich auf diese Weise geeignete Namen für das Zehnfache, Hundertfache und Tausendfache der Einheit, während die lateinische Reihe uns passende Benennungen für den zehnten, hundertsten und tausendsten Theil derselben liefert.

Von der griechischen Reihe ist es zumal das erste und das letzte Glied (das Meter und Kilometer), welche vielfach gebraucht werden, ersteres für die Zwecke, für welche in der Regel die Elle dient, letzteres als Wegmaass statt der (englischen) Meile. Die Zwischenglieder werden verhältnissmässig selten angewendet.

Dagegen sind sämmtliche Einheiten der lateinischen Reihe in fortwährendem Gebrauch, als Ersatz für Fuss und Zoll mit ihren Unterabtheilungen.

Die übrigen Maasse, Flächenmaass (gross und klein), Körpermaass, Hohlmaass und Gewicht sind in ganz ähnlicher Weise ausgebildet, indem man in jedem einzelnen Falle von einem geeignet gewählten Ausgangspunkt auf- und niedersteigt.

Für die Messung grösserer Landparcellen wäre das Quadratmeter eine zu kleine Einheit; man geht daher von dem Quadratdekameter aus, d. h. einem Quadrat, dessen jede Seite 10 Meter, dessen Flächeninhalt mithin $10 \times 10 = 100$ Quadratmeter ist und welches den Namen Are (*area*) erhält. Es ergeben sich alsdann unter Anwendung der griechischen und lateinischen Zahlwörter zwei Reihen abgeleiteter Maasse.

### Flächen-Maass (grosse Scala).

Einheit — 1 Are.

1. Mehrfache der Are

| | Are. | Quadratmeter. |
|---|---|---|
| Are = | 1 = | 100 |
| Dekare = | 10 = | 1000 |
| Hektare = | 100 = | 10000 |
| Kilare = | 1000 = | 100000 |

2. Theile der Are

| | Are. | Quadratmeter. |
|---|---|---|
| Are = | 1 = | 100 |
| Deciare. = | 0,1 = | 10 |
| Centiare = | 0,01 = | 1 |
| Milliare = | 0,001 = | 0,1 |

Von diesen Maassen sind Are und Hektare die gebräuchlichsten.

Die Centiare dieser Reihe fällt mit dem Quadratmeter zusammen, und dieses mit seinen decimalen Unterabtheilungen wird zur Messung kleiner Flächen benutzt.

### Flächen-Maass (kleine Scala).

Einheit — 1 Quadratmeter

Theile des Quadratmeters

| | Quadratmeter. |
|---|---|
| Quadratmeter | = 1 |
| Quadratdecimeter | = 0,01 |
| Quadratcentimeter | = 0,0001 |
| Quadratmillimeter | = 0,000001 |

Als Einheit der räumlichen Maasse, Hohl- und Körpermaasse, dient, je nach den Messungen um die es sich handelt, der Würfel, welchen man auf dem Quadratdecimeter oder auf dem Quadratmeter erhebt. Ersterer, also der Cubikdecimeter, erhält den Namen Liter (von dem Worte λίτρα, einer griechischen Maassbenennung).

Von dem Liter leiten sich folgende Reihen ab:

### Hohl- und Körper-Maasse (kleine Scala).

1. Mehrfache des Liters

| | | Liter. |
|---|---|---|
| Liter | = | 1 |
| Dekaliter | = | 10 |
| Hektoliter | = | 100 |
| Kiloliter | = | 1000 |

2. Theile des Liters

| | Liter. | |
|---|---|---|
| Liter | = 1 | |
| Deciliter | = 0,1 | oder $\frac{1}{10}$ Liter |
| Centiliter | = 0,01 | „ $\frac{1}{100}$ „ |
| Milliliter | = 0,001 | „ $\frac{1}{1000}$ „ |

Die in diesen beiden Reihen aufgeführten Maasse gelten vorzugsweise als Hohlmaasse, und werden sowohl für flüssige, als feste Körper (Wein, Korn etc.) angewendet. Sie sind ziemlich alle im Gebrauch. Das höchste Glied dieser Reihe (das Kiloliter) fällt mit dem Cubikmeter, der Einheit des grossen Körpermaasses zusammen. Das kleinste Glied, andererseits, das Milliliter, stimmt mit dem Cubikcentimeter überein, welcher Name in der That der gebräuchlichere ist.

### Hohl- und Körper-Maasse (grosse Scala).

Einheit — 1 Cubikmeter.

1. Mehrfache des Cubikmeters

| | | Cubikmeter. |
|---|---|---|
| Cubikmeter | = | 1 |
| Cubikdekameter | = | 1,000 |
| Cubikhektometer | = | 1,000,000 |
| Cubikkilometer | = | 1,000,000,000 |

2. Theile des Cubikmeters

| | Cubikmeter. |
|---|---|
| Cubikmeter | = 1 |
| Cubikdecimeter | = 0,001 |
| Cubikcentimeter | = 0,000,001 |
| Cubikmillimeter | = 0,000,000,001 |

Das Cubikmeter ist das gewöhnliche Maass für feste Körper z. B. für Brennholz, in welcher Eigenschaft es den Namen Stere (von στερεός, fest) annimmt. Diese Bezeichnung lässt sich mit Hülfe der griechischen Zahlwörter multipliciren, der lateinischen dividiren; allein nur ein einziges Glied der auf diese Weise gebildeten Reihen, nämlich das Decistere oder Zehntel eines Steres ist nützlich gefunden worden und in Anwendung gekommen.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, einen Blick auf die Gewichte zu werfen.

Als Ausgangspunkt für die Gewichte haben die Franzosen, wie bereits erwähnt, den mit destillirtem Wasser von 4° C., (der Temperatur, bei welcher das Wasser die grösste Dichtigkeit besitzt) erfüllten Würfel genommen, welchen man erhält, wenn das Cubikmeter in Milliontel getheilt wird. Es ist dieser Würfel das Milliliter, besser bekannt unter dem Namen Cubikcentimeter. Das im luftleeren Raume bestimmte Gewicht des mit Wasser von 4° erfüllten Cubikcentimeters hat die Bezeichnung Gramm erhalten von γράμμα, dem Namen eines kleinen in Griechenland gebräuchlichen Gewichtes. Das Wort γράμμα ist ein Abkömmling von γράφω ich schreibe, und verdankte seine Anwendung für den gedachten Zweck vielleicht dem Umstand, dass der Werth auf dem Gewichte selbst aufgeschrieben war. Mit Hülfe der griechischen und lateinischen Zahlwörter gestalten sich für die Gewichte folgende zwei Reihen:

## Gewichte.

### Einheit — 1 Gramm.

1. Mehrfache des Gramms

| | | Gramm. |
|---|---|---|
| Gramm | = | 1 |
| Dekagramm | = | 10 |
| Hektogramm | = | 100 |
| Kilogramm | = | 1000 |

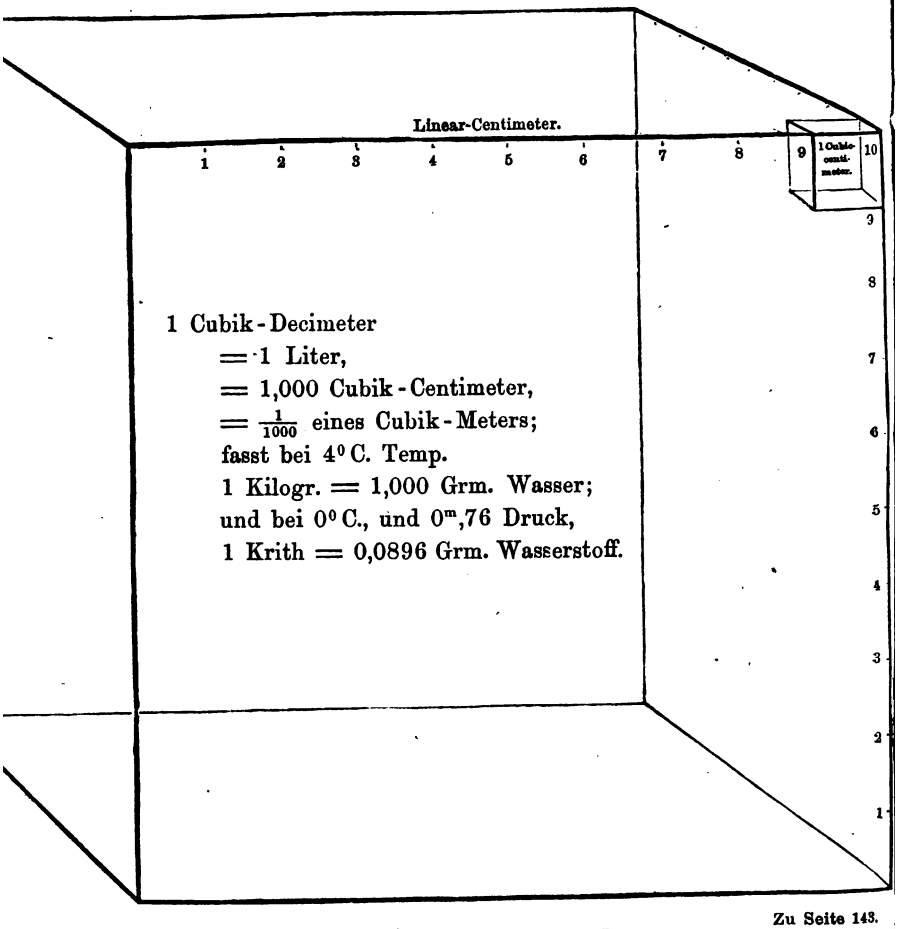
2. Theile des Gramms

| | Gramm. | | |
|---|---|---|---|
| Gramm | = 1 | | |
| Decigramm | = 0,1 | oder $\frac{1}{10}$ | Gramm |
| Centigramm | = 0,01 | „ $\frac{1}{100}$ | „ |
| Milligramm | = 0,001 | „ $\frac{1}{1000}$ | „ |

Sämmtliche Glieder der letzten Reihe sind in täglichem Gebrauch, zumal für die Zwecke des Chemikers; in der ersten Reihe ist ausser der Einheit selbst nur noch das Kilogramm oder Tausendgramm-Gewicht in Anwendung gekommen. Es ist dieses das Gewicht eines Wasserwürfels, der sich auf dem Quadratdecimeter als Grundfläche erhebt, mit anderen Worten, das Gewicht eines Liters Wasser von 4° C.

Die höchsten Glieder in unseren multiplen Reihen haben die Bezeichnung Kilo. Sie lassen sich nochmals verzehnfachen, indem wir für Kilo das Zahlwort Myria setzen. Das Myriameter hat eine Länge von zehn Kilometern, das Myrialiter den Rauminhalt von zehn Kilolitern u. s. w. Diese hohen Maasse sind jedoch nur äusserst selten nothwendig, und es schien daher kaum wünschenswerth, sie in unsere Tafeln einzuführen.

Es bleibt jetzt nur noch übrig, die Hauptmaasseinheiten des metrischen Systems mit den in Preussen und England gebräuchlichen Maassen zu vergleichen, um vorkommenden Falles nothwendig werdende Reductionen auszuführen.




1 Cubik-Decimeter
= 1 Liter,
= 1,000 Cubik-Centimeter,
= $\frac{1}{1000}$ eines Cubik-Meters;
fasst bei 4° C. Temp.
1 Kilogr. = 1,000 Grm. Wasser;
und bei 0° C., und $0^{m},76$ Druck,
1 Krith = 0,0896 Grm. Wasserstoff.

Zu Seite 143.

1 Meter = { Preuss. Maass: 1,499387 Elle = 3,186199 Fuss = 38,234388 Zoll.
Engl. Maass: 1,093633 Yard = 3,280899 Fuss = 39,37079 Zoll.

1 Are = { Preuss. Maass: 7,049905 Quadrat-Ruthen = 0,039166 Morgen.
Engl. Maass: 3,957388 Perches = 119,603326 Square Yards = 0,02471 Acre.

1 Liter = { Preuss. Maass: 0,87336 Quart = 55,893542 Cubik-Zoll.
Engl. Maass: 1,760773 Pinten = 0,220096 Gallonen = 61,027051 Cub.-Zolle.

1 Stere = { Preuss. Maass: 32,34585914 Cubik-Fuss = 3,370869 Cubik-Ellen.
Engl. Maass: 1,308020 Cubik-Yards = 35,316580 Cubik-Fuss.

1 Gramm = { Preuss. Maass: 0,06 Loth = 0,002 Zoll-Pfund.
Engl. Maass: 15,434 Grains = 0,002204 Pfund.

Für die Zwecke unserer Betrachtungen sind es zumal die Volum- und Gewichtseinheiten, das Liter und das Gramm, welche uns interessiren. Auch die Längeneinheit (das Meter) kommt vielfach in Anwendung, insofern wir die mittlere Höhe des Barometers ($0^m,76$) in ihr ausdrücken.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zu der Frage zurück, die sie veranlasste, zu der Frage nämlich, welche Einheiten wir am besten wählen, wenn es sich darum handelt, die absoluten Gewichte concreter Gasvolume miteinander zu vergleichen.

Für diese Zwecke scheint sich vor Allem das Cubikdecimeter oder Liter als Volumeinheit zu eignen. In der anliegenden perspectivischen Zeichnung ist die Vorderansicht des Cubik-

decimeters in natürlicher Grösse gegeben. Als Gewichtseinheit nehmen wir die das Cubikdecimeter, das Liter, unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Druckes, also bei $0^0$ C. und $0^m,76$, füllende Gewichtsmenge unseres Normalelementes, des Wasserstoffs.

Das Gewicht eines Liters Wasserstoff unter den angegebenen Bedingungen beträgt nach genauen Wägungen 0,0896 Gramm. Diese Zahl, welche wir dem Gedächtnisse nicht sorgfältig genug einprägen können, lässt das Gewicht des Liters irgend eines anderen einfachen oder zusammengesetzten Gases, vorausgesetzt, dass wir sein Volumgewicht kennen, mit Leichtigkeit berechnen. Man braucht nur das Volumgewicht mit dem Coefficienten 0,0896 zu multipliciren. Es gewinnt daher dieser Coefficient, dieses Normaleinheitsgewicht, für unsere Betrachtungen eine solche Wichtigkeit, dass es wünschenswerth erscheint, einen besonderen Namen dafür gelten zu lassen. Da Kürze jedenfalls ein Haupterforderniss ist, so wollen wir das Wasserstofflitergewicht mit dem Namen „Krith" bezeichnen, ein Ausdruck, nach der Analogie der Gewichtsbenennung Gran (von *granum*) von dem griechischen Worte κριθή abgeleitet, welches ein Gerstenkorn und alsdann in abgeleiteter Bedeutung ein kleines Gewicht bezeichnet. Nennen wir also das Gewicht eines Liters Wasserstoff 1 Krith, so drücken die Volumgewichte anderer Gase, in Krithen gelesen, die absoluten Gewichte von je 1 Liter der betreffenden Gase aus.

Die Volumgewichte des Chlors, des Sauerstoffs, des Stickstoffs z. B. haben wir beziehungsweise zu 35,5, zu 16, zu 14 gefunden. 1 Liter dieser Gase bei $0^0$ C. und $0^m,76$ Bar. wiegt also 35,5 Krithe, 16 Krithe und 14 Krithe.

Was die zusammengesetzten Gase anlangt, so erinnern wir uns, dass die Volumgewichte gleich sind den halben Gewichten der Productvolume. Die Chlorwasserstoffsäure (HCl) z. B. besteht aus 1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol.; oder dem Gewichte nach aus 1 + 35,5 = 36,5 Theilen,

woraus sich das Volumgewicht zu $\frac{36,5}{2} = 18,25$ ergiebt. Diese Zahl drückt in Krithen das Gewicht eines Liters Chlorwasserstoffsäure bei $0^0$ C. und $0^m,76$ Bar. aus, und da 1 Krith = 0,0896 Gramm, so finden wir in Grammen das Gewicht des Liters Chlorwasserstoffsäure zu $18,25 \times 0,0896 = 1,6352$.

Das Productvolum des Wassergases ($H_2O$) enthält 2 Volume Wasserstoff und 1 Volum Sauerstoff und wiegt also $2 + 16 = 18$. Das Volumgewicht des Wassergases ist also $\frac{18}{2} = 9$ und 1 Liter Wassergas wiegt mithin unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Drucks 9 Krithe oder $9 \times 0,0896 = 0,8064$ Gramm.

In ähnlicher Weise wiegt das Productvolum des Schwefelwasserstoffs ($H_2S$), enthaltend 2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Schwefelgas, $2 + 32 = 34$. Das Volumgewicht des Schwefelwasserstoffgases ist mithin $\frac{34}{2} = 17$; das Liter Schwefelwasserstoff wiegt also 17 Krithe oder $17 \times 0,0896 = 1,5232$ Gramm.

Aehnliches gilt endlich für das Ammoniak ($H_3N$); 2 Liter Ammoniakgas enthalten 3 Liter Wasserstoff, welche 3 Krithe wiegen, und 1 Liter Stickstoff, 14 Krithe wiegend: Das Productvolum (2 Liter) wiegt also $3 + 14 = 17$ Krithe, und das Liter $\frac{17}{2} = 8,5$ Krithe, und in Grammen ausgedrückt, erhalten wir für das Liter Ammoniak bei $0^0$ und $0^m,76$ Bar. $8,5 \times 0,0896 = 0,7616$.

Mit Hülfe des Wasserstofflitergewichts oder Kriths = 0,0896 gehen wir also mit der grössten Leichtigkeit von den abstracten Zahlen, welche die Volumgewichte repräsentiren, zu den concreten Werthen über, welche die Gewichte des Liters der betreffenden Gase unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Drucks darstellen.

Aus dem Volum, welches ein Gas unter den Normalbedingungen einnimmt, leiten wir bekanntlich mit Leichtigkeit das

Volum ab, welches es unter veränderten Bedingungen der Temperatur und des Drucks erfüllt. Die Volume verhalten sich umgekehrt, wie der auf den Gasen lastende Druck, und mit jedem Grade der Temperaturerhöhung oder Erniedrigung vermehrt oder vermindert sich das Gasvolum um einen gewissen Bruchtheil. Einfache Formeln, welche diese durch den Versuch gewonnenen Erfahrungen mit einander verketten, erleichtern derartige Berechnungen und gestatten uns, die Volumveränderungen unter dem mannigfachsten Wechsel der Temperatur und des Druckes mit Sicherheit zu verfolgen. Gesetzt, das Gewicht des Liters irgend eines Gases sei bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck bestimmt worden, so erlauben uns diese Formeln, das Litergewicht des Gases bei $0^0$ und $0^m,76$ zu berechnen.

Diese Rechnungen sind für den Chemiker von grosser Wichtigkeit, weil sie ihm gestatten, mit den Gasvolumgewichten von Körpern, welche bei $0^0$ C. und $0^m,76$ wirklich Gase sind, auch die Gasvolumgewichte einer Reihe von Körpern in vergleichbare Beziehung zu setzen, welche unter diesen Bedingungen im gasförmigem Zustande gar nicht zu existiren vermögen. Körper, welche unter den Normalbedingungen flüssig oder gar starr sind, brauchen nur zu der Temperatur — wie hoch sie immer sei — erhitzt zu werden, bei welcher sie gasförmig werden, und aus dem bei dieser Temperatur ermittelten Gewichte des Liters, berechnen wir das Gewicht des Liters bei $0^0$, angenommen, dass der Körper bei dieser Temperatur als Gas existiren könne.

Die Richtigkeit der auf diese Weise gefundenen Volumgewichte liesse sich andererseits in der Weise erproben, dass wir den Wasserstoff auf die Temperatur brächten, welche zur Vergasung des minder flüchtigen Körpers erforderlich war. Das Verhältniss der Volumgewichte beider Körper wäre auf diese Weise durch einen directen Versuch gefunden und würde zusammenfallen mit dem Verhältnisse, welches sich ergiebt, wenn man aus dem bei hoher Temperatur bestimmten wirklichen Volumgewichte des Körpers das imaginäre Volumgewicht bei $0^0$ berechnet und bei dieser Temperatur auf das

Gewicht des Wasserstoffs als Einheit bezieht. Auf diese Weise hat man die Gewichte gleicher Volume Wasserstoff, Bromgas und Jodgas bei Temperaturen verglichen, welche zur Vergasung der beiden letztgenannten Elemente erforderlich sind; diese Werthe sind zu 1 : 80 : 127 gefunden worden. Mit anderen Worten, was immer das Volum sei, zu welchem das bei 0° gemessene Liter Wasserstoff ausgedehnt wird, die Gewichte gleicher Volume Brom- und Jodgas, unter denselben Temperaturbedingungen gemessen, werden sich beziehungsweise zu 80 und 127 Krith ergeben.

In ähnlicher Weise lässt sich sogar mit Hülfe gewisser Voraussetzungen das wahrscheinliche Volumgewicht von Körpern berechnen, welche, wie der Kohlenstoff z. B., sich bei keiner bis jetzt erreichten Temperatur verflüchtigen lassen. Der Kohlenstoff vereinigt sich, wie wir gesehen haben, mit dem Wasserstoff zu Grubengas. Nach den Erfahrungen, welche wir besitzen, könnte das Productvolum dieses Gases entweder 1 Vol. Kohlenstoffgas enthalten, gerade wie wir in den Productvolumen der Chlorwasserstoffsäure, des Wassergases und des Ammoniaks beziehungsweise 1 Vol. Chlor, 1 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Stickstoff gefunden haben, oder aber es könnte darin nur $^1/_2$ Vol. Kohlenstoffgas vorhanden sein und es würde alsdann das Kohlenstoffgas das anomale Verhalten des Phosphor- und Arsengases nachahmen, von denen ja auch nur $^1/_2$ Vol. in den Productvolumen beziehungsweise des Phosphorwasserstoffs und Arsenwasserstoffs enthalten sind. Je nachdem wir die eine oder die andere Annahme gelten lassen, würde das Liter Kohlenstoffgas unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Drucks 12 oder 24 Krithe wiegen. Manche Chemiker haben in der That die Gewohnheit, das Volumgewicht des Kohlenstoffgases mit 12 in Rechnung zu ziehen, wir dürfen aber nicht vergessen, dass die Betrachtung, welche dieser Rechnung zu Grunde liegt, rein speculativer Natur ist.

Mit dieser Erweiterung unserer Erfahrungen nehmen die Symbole der flüchtigen Elemente und die Formeln ihrer flüch-

tigen Verbindungen eine neue Bedeutung für uns an. Diese Symbole, wir erinnern uns, repräsentiren die Volumgewichte der betrachteten Elemente mit Ausnahme des Phosphors und Arsens, deren Symbole den halben Volumgewichten entsprechen. In ähnlicher Weise stellen uns die Formeln der Verbindungen die Gewichte ihrer Product-Volume dar. Die den Symbolen der einfachen Körper entsprechenden Gewichte in Krithen gelesen, drücken uns also fast immer die Gewichte von 1 Liter der betreffenden Elemente, die den Formeln zusammengesetzter Körper entsprechenden Gewichte, ebenfalls in Krithen gelesen, stets die Gewichte von 2 Litern der betreffenden Verbindungen aus. Die Symbole der Elemente lassen sich daher als monoliterale oder Einliter-Symbole bezeichnen, mit Ausnahme jedoch des Phosphors und Arsens, deren Symbole, in Krithen gelesen, die Gewichte von nur $^1/_2$ Liter darstellen, und sich somit als hemiliterale oder Halbliter-Symbole charakterisiren. Die Formeln der Verbindungen dagegen sind, soweit man sie durch den Versuch hat controliren können, sämmtlich diliterale oder Zweiliter-Formeln.

Nach dem Vorausgeschickten bedürfen die in folgender Tabelle verzeichneten Werthe keiner besonderen Erläuterung mehr.

## Elemente.

| Namen. | Einliter-Symbole. | Einliter-Gewichte bei 0° C. und 0m,76 Bar. in Krithen. | Einliter-Gewichte bei 0° C. und 0m,76 Bar. in Grammen. Erhalten durch Multiplication der in vorhergehender Spalte verzeichneten Werthe mit 0,0896. |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff | H | 1 | 0,0896 |
| Chlor | Cl | 35,5 | 3,1808 |
| Bromgas | Br | 80 | 7,1680 |
| Jodgas | I | 127 | 11,3792 |
| Sauerstoff | O | 16 | 1,4336 |
| Schwefelgas | S | 32 | 2,8672 |
| Selengas | Se | 79 | 7,0784 |
| Stickstoff | N | 14 | 1,2544 |
| | Halbliter-Symbole. | Halbliter-Gewichte bei 0° und 0m,76 Bar. | |
| Phosphorgas | P | 31 | 2,7776 |
| Arsengas | As | 75 | 6,7200 |

## Verbindungen.

| Namen. | Zweiliter-Formeln. | Zweiliter-Gewichte bei 0° C. und 0m,76 Bar. in Krithen. | Zweiliter-Gewichte bei 0° C. und 0m,76 Bar. in Grammen. |
|---|---|---|---|
| Chlorwasserstoffsäure | HCl | 36,5 | 3,2704 |
| Bromwasserstoffsäure | HBr | 81 | 7,2576 |
| Jodwasserstoffsäure | HI | 128 | 11,4688 |
| Wassergas | $H_2O$ | 18 | 1,6128 |
| Schwefelwasserstoff | $H_2S$ | 34 | 3,0464 |
| Selenwasserstoff | $H_2Se$ | 81 | 7,2576 |
| Ammoniak | $H_3N$ | 17 | 1,5232 |
| Phosphorwasserstoff | $H_3P$ | 34 | 3,0464 |
| Arsenwasserstoff | $H_3As$ | 78 | 6,9888 |
| Grubengas | $H_4C$ | 16 | 1,4336 |
| Siliciumwasserstoff | $H_4Si$(?) | 32,5(?) | 2,9120 (?) |
| Stickstoffoxidul | $N_2O$ | 44 | 3,9424 |
| Stickstoffoxid | NO | 30 | 2,6880 |
| Salpetrige Säure | $N_2O_3$ | 76 (?) | 6,8096 (?) |
| Untersalpetersäure | $NO_2$ | 46 | 4,1216 |
| Salpetersäure | $N_2O_5$ | 108 (?) | 9,6768 (?) |

In vielen Fällen kann man, wenn man von dem Krith auf das Gramm übergehen will, beim Multipliciren etwas Mühe sparen, wenn man für das Krith den Annäherungswerth 0,09, statt 0,0896, annimmt. Bei dem Chlor, (dem schwersten der Elementargase) beträgt der Fehler nicht mehr als 3,1950 — 3,1808 = 0,0142 Gramm, welche das Liter schwerer gefunden wird; bei dem Wasserstoff (dem leichtesten aller Körper) ist der Fehler nur $^{4}/_{10000}$ eines Grammes.

Die Vortheile die uns aus diesen Betrachtungen für das Verständniss der chemischen Zeichensprache erwachsen, an deren Symbole und Formeln sich nunmehr concrete, dem Gedächtniss leicht einzuprägende Volum- und Gewichtswerthe knüpfen, werden bis zu einem gewissen Grade durch den Mangel an Gleichvolumigkeit der symbolisch dargestellten Quantitäten beeinträchtigt. Wir werden in der Folge sehen, in welcher Weise die weitere Entfaltung dieser Betrachtungen auch diesem Mangel begegnet.

# IX.

Philosophische Auffassung chemischer Erscheinungen. — Hypothesen. — Theorien. — Natur der Materie. — Starrer, flüssiger und gasförmiger Zustand der Materie. — Molare und moleculare Thätigkeiten derselben. — Molecule. — Anziehung und Abstossung derselben. — Natur der Gase. — Elasticität derselben. — Latente Wärme derselben. — Natur der Wärme. — Moleculare Wirkungssphären. — Einfluss des Druckes und der Temperatur auf Gase. — Gleichheit des Verhaltens aller Gase unter dem Einflusse gleicher Veränderungen des Druckes und der Temperatur. — Structur der Molecule. — Spaltung der Molecule in Atome. — Letzte Gränze der Theilbarkeit der Materie. — Warum man die unbegränzte Theilbarkeit der Materie nicht annimmt. — Elementare Molecule, zweiatomige, vieratomige. — Ihre Formulirung. — Atomistische und moleculare Schreibweise. — Letztere veranschaulicht in den Formeln der Stickstoff-Sauerstoffverbindungen. — Vergleichung der Vortheile der atomistischen und der molecularen Schreibweise.

Von dem Standpunkte aus gesehen, auf den uns unsere Forschungen geführt haben, zeigen sich die chemischen Erscheinungen in einem neuen Lichte, welches manche der bereits betrachteten Verhältnisse in weit schärferen Umrissen hervortreten lässt. Es sind zumal die Symbole der Elemente, die Formeln der Verbindungen und die aus ihnen gebildeten chemischen Gleichungen, welche von dem neuen Gesichtspunkte aus betrachtet, eine viel tiefere Bedeutung für uns gewonnen haben, als sie vorher besassen.

Bis zu diesem Augenblicke haben wir das Gebiet der Erfahrung nicht verlassen; unser Interesse hat sich lediglich auf Thatsachen beschränkt, Thatsachen, von denen wir ent-

weder durch eigene Anschauung, oder auf das glaubwürdige Zeugniss Anderer hin, Kenntniss nahmen. Wir haben uns begnügt, chemische Erscheinungen zu beobachten, die Ergebnisse unserer Beobachtungen zu sammeln, zu ordnen und mit einander zu vergleichen, ohne jedoch bis jetzt den Versuch gemacht zu haben, die Erscheinungen zu erklären.

Die Ursachen der beobachteten Wirkungen sind uns bis jetzt fremd geblieben. Zu ihrer Erforschung fühlen wir uns gleichwohl durch einen der mächtigsten Instincte unserer intellectuellen Natur unwiderstehlich hingezogen. Dieser instinctive Forschungstrieb kann niemals völlig befriedigt werden. Die letzte der Ursachen liegt jenseits der Gränzen unseres Fassungsvermögens. Die Bedingungen, unter denen sich die Erscheinungen gestalten, die Verhältnisse ihrer Reihenfolge und ihrer Aehnlichkeit sind berechtigte Aufgaben der Untersuchung, ihre wahre Natur, ihr letzter Ursprung bleiben uns unergründliches Geheimniss. Allein der Lösung solcher Aufgaben, selbst wenn sie über das uns zugängliche Gebiet nicht hinausgehen, stellen sich immer noch Schwierigkeiten aller Art entgegen, welche oft nur dadurch zu überwinden sind, dass wir, unserer Phantasie vertrauend, gewisse Voraussetzungen gelten lassen, um die Ergebnisse bereits angestellter Versuche mit einander zu verknüpfen und die Richtung neuer Versuche zu bezeichnen. Solche Voraussetzungen nennen wir Hypothesen (von ὑπό, unter, und Θέσις, einem Abkömmling von τίθημι, ich stelle, also wörtlich Unterstellungen). Die Hypothese ist uns ein höchst werthvolles Hülfsmittel wissenschaftlicher Forschung, allein dies gilt nur von der Hypothese, welche, auf Thatsachen fussend, das Verständniss dieser Thatsachen anbahnt, welche, eine Anzahl solcher Thatsachen unter einem Gesichtspunkte vereinigend, zu neuen Versuchen Veranlassung giebt; die rein speculative Hypothese, welche nicht in dem Boden des Versuchs wurzelt, hat keine Bedeutung und kann nur als eine wenig fruchtbare Verstandesübung betrachtet werden.

Die Hypothese ist begreiflich nur ein ganz provisorisches

Hülfsmittel; sie muss erweitert und selbst aufgegeben werden, je nachdem sie für die Ergebnisse fortgesetzter Forschung zu enge wird oder aufhört, sich ihnen anzupassen. Umfasst und erklärt die Hypothese andererseits ausgedehnte Reihen von Erscheinungen, ergeben sich in fortgesetzten Versuchen die Resultate, welche die Hypothese in Aussicht stellt, wird sie durch aufeinander folgende Entdeckungen höher und höher in der Wahrscheinlichkeitscale gehoben, so verliert sie mehr und mehr ihren provisorischen Charakter, bis sie zuletzt mit dem Namen und Rang einer Theorie (von θεωρέω, ich betrachte) den anerkannten Lehren der Wissenschaft sich anreiht.

Die Erscheinungen der Verbindung nach bestimmten Volum- und Gewichtsverhältnissen, welche wir beobachtet haben, lassen sich durch eine Hypothese erklären, die wir ihrer Wahrscheinlichkeit und ihrer Tragweite halber, mit vollem Rechte als Theorie anerkennen. Dieser Theorie, deren Verständniss durch die uns bekannt gewordenen Versuche, sowie durch die Symbole, in welchen wir ihre Ergebnisse verzeichneten, vorbereitet ist, müssen wir nunmehr unsere Aufmerksamkeit schenken, ohne uns jedoch zu weit auf dem Gebiete der Speculation zu verlieren.

Um diese theoretische Auffassung anzubahnen, haben wir die Frage zu stellen: Was ist das Wesen der Materie? Aus welchen Theilen besteht sie? Wie sind diese Theile gebildet und wie werden sie zusammengehalten? Wie kommt es, dass derselbe Stoff, das Wasser z. B., sich einmal im festen Zustande zeigt, als Eis, ein anderes Mal im flüssigen Zustande, als geschmolzenes Eis, oder aber als Gas, wenn sich das geschmolzene Eis durch weiteres Erhitzen in Dampf verwandelt hat? Und endlich, was ist die Natur der Veränderungen, welche die Materie erleidet, wenn ihre verschiedenen Elementarformen sich, wie wir gesehen haben, zu Körpern vereinigen, deren Eigenschaften von den Eigenschaften ihrer Bestandtheile so gänzlich abweichen?

Diese und ähnliche Fragen haben die Forscher aller Zeiten und aller Völker aufs Lebhafteste beschäftigt, und die

gedrängteste Aufzählung der endlosen Controversen, welche sie veranlasst haben, würde zahlreiche Bände füllen. Ja die einfache Vorfrage: Ist die Materie unendlich theilbar, oder besteht sie aus kleinsten Theilchen, welche nicht weiter theilbar sind? hat zu ganz entgegengesetzten Ansichten und Betrachtungen geführt, deren blosse Anführung die Gränzen der Zeit und des Raumes, welche uns zu Gebote stehen, weit überschreiten würden.

Eine klare Würdigung hypothetischer Auffassungen, die Erkenntniss ihres Werthes, wenn sie sich innerhalb billiger Gränzen bewegen, ihrer Unfruchtbarkeit, wenn sie dieselben überschreiten, hat den Führern der modernen Chemie bei dem Versuche, die angeregten Fragen zu lösen, die äusserste Mässigung, die gemessenste Zurückhaltung eingeflösst.

Indem wir, in ähnlichem Sinne, die ins Maasslose sich verlierenden Speculationen über die Natur der Materie unberücksichtigt lassen, beschränken wir uns auf die Betrachtung einer Hypothese, die am meisten geeignet scheint, die Ergebnisse der Forschung zu verknüpfen und zu erklären und welche, indem sie uns ein besseres Verständniss bereits beobachteter Erscheinungen erschliesst, zugleich die Richtung andeutet, in der wir auf dem Wege des Versuches weiter vorzudringen haben.

Zu dem Ende wollen wir unsere Aufmerksamkeit von Neuem einem wohlbekannten Körper, dem Wasser, zulenken, über dessen Natur wir bereits aus anderen Versuchen wichtige Aufschlüsse gewonnen haben. Wir kennen diesen Körper in drei verschiedenen Zuständen, als Eis, als flüssiges Wasser, als Wassergas oder Wasserdampf, und bei ihrer näheren Untersuchung wird unser Interesse alsbald von einem eigenthümlichen Verhalten gefesselt, welches den drei Zuständen trotz ihrer Verschiedenheit gemeinsam ist.

Das Eis, das Wasser, der Dampf üben zweierlei Thätigkeiten aus: Die eine Thätigkeit äussert sich in Massen von wahrnehmbarer Grösse und macht sich auf merkbare Entfernungen hin geltend; die andere wirkt zwischen so kleinen

Theilchen und erstreckt sich über so geringe Zwischenräume, dass sie sich jedem Versuche der Messung vollkommen entzieht.

Die Anziehung zwischen Massen von Materie, wie wir sie in dem Umlaufe der Gestirne, in der Bewegung eines fallenden Körpers, in dem Druck, welchen ein ruhender Körper auf seine Unterlage ausübt, wahrnehmen, bezeichnet die erste dieser beiden Thätigkeiten; wir beobachten sie in gleicher Weise am Eis, am flüssigen Wasser, am Wasserdampfe; denn alle drei besitzen Gewicht; wahrnehmbare Massen derselben stehen, auf messbare Entfernungen hin angezogen und anziehend, in Wechselwirkung mit der Erde.

Das lateinische Wort für Masse ist *moles*; und das moderne Diminutiv desselben, *molecula*, gebrauchen wir für „eine kleine Masse", d. h. für einen materiellen Punkt von unmessbarer Kleinheit. Wechselwirkungen zwischen unmessbar kleinen Theilchen auf unmessbare Entfernungen hin werden daher als moleculare bezeichnet. Um den Gegensatz hervortreten zu lassen, dürfen wir schon die Wirkungen, welche sich zwischen messbaren Massen auf messbare Entfernungen geltend machen, als molare ansprechen.

Die Mittel mechanischer Zerkleinerung, welche uns zur Verfügung stehen, Mühle, Mörser und dergleichen, führen uns nicht über die Gränzen der molaren Theilung der Materie hinaus. Wie fein wir z. B. unser Eis zerrieben, wir würden es, falls wir nur Sorge trügen, die Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes zu erhalten, doch immer noch mit Massen zu thun haben, welche aus verschiedenen Eismoleculen bestehen. Das feinste Eispulver wäre immer noch ein Aggregat sehr kleiner Eisfragmente, und das kleinste diesem Eisstaub entnommene Theilchen würde unter dem Einflusse der Wärme in Wasser übergehen, welches sich schon durch den flüssigen Zustand, durch die Verschiebbarkeit seiner Theile als zusammengesetzt erweist. Bis jetzt ist kein Fall bekannt geworden, in dem mechanische Zerkleinerung eines festen Körpers die Verflüssigung desselben bedingt hätte. Wir betrachten es demnach

als ausgemacht, dass das feinste unfühlbare Product mechanischer Zerkleinerung immer noch ein Aggregat von Moleculen ist.

Wir gelangen auf diese Weise zur Unterscheidung von zweierlei Theilbarkeit der Materie, die eine molar, die andere molecular. Erstere, die molare Theilung, wird mit Hülfe mechanischer Mittel bewerkstelligt und liefert, selbst bis zur äussersten erreichbaren Grenze getrieben, immer noch Aggregate von Moleculen, oder Massen von wahrnehmbarer Grösse, welche man Mole nennen könnte, letztere, die moleculare Theilung, d. h. also die Spaltung der Massen, der Mole, in ihre kleinsten unmessbaren Massentheilchen, in Molecule, lässt sich weder durch mechanische, noch durch irgend welche andere Mittel, die uns zur Verfügung stehen, erreichen, obwohl uns die Einwirkung physikalischer Kräfte (der Wärme z. B.) auf die kleinsten Mole, die Zusammengesetztheit derselben aus Moleculen, veranschaulichen könnte.

Das Studium der Wechselwirkung zwischen materiellen Massen oder Molen gehört der Mechanik an, einer Wissenschaft von höchstem Interesse und von den wichtigsten Anwendungen, welche aber ausser dem Bereiche unserer Forschung liegt.

Dagegen müssen wir einen Augenblick bei der Erörterung der Molecularwirkungen verweilen, der Wirkungen also, welche sich, wie wir gesehen haben, zwischen unmessbaren Theilchen auf unmessbare Entfernungen hin geltend machen. Wir wählen wiederum als Träger unserer Betrachtung das uns bereits geläufige Beispiel. Bei erneuter Betrachtung des Eises, des Wassers und des Wasserdampfs zeigen sich die molecularen Thätigkeiten in scharf ausgesprochenem Gegensatze zu einander und wir werden alsbald zu einer weiteren Unterscheidung geführt: der molecularen Anziehung tritt die moleculare Abstossung gegenüber, erstere vorzugsweise in dem festen Eise, letztere vorwaltend in dem Wasserdampfe zur Anschauung kommend. Der molecularen Anziehung verdanken starre Körper ihre Zähigkeit, die mole-

culare Abstossung bedingt in gasförmigen Körpern die freie Beweglichkeit der Molecule untereinander.

In flüssigen Körpern, welche uns im vorliegenden Falle das Wasser darstellt, sind diese beiden Formen molecularer Thätigkeit auf einer Zwischenstufe ins Gleichgewicht getreten. Die Molecule flüssiger Körper werden noch mit beträchtlicher Anziehung zusammen gehalten; an einem in Wasser getauchten Stabe haftet beim Herausziehen ein Aggregat solcher aneinander hangender Molecule in Gestalt eines schwebenden Wassertropfens. Allein verglichen mit der Anziehung, welche die Molecule starrer Körper, in einem Eisblock z. B., an einander kittet, ist die Anziehung der Molecule eines flüssigen Körpers nur noch eine äusserst schwache. Die letzteren sind überdies beweglich, sie sind fähig aneinander hinzugleiten, wie die mit dem Stabe bewegte Wasserschicht oder der aus einem Gefässe in das andere übergegossene Wasserstrahl hinlänglich bekundet; aber diese Beweglichkeit ist wiederum ungleich geringer, als die der Gasmolecule. Wir würden es vergeblich versuchen, mit dem Stabe einen Gastropfen aufzunehmen; dem Stabe haftet kein Aggregat von Gasmoleculen an, welches sich mit dem schwebenden Wassertropfen vergleichen liesse. Es ist gerade diese stärkere Molecularanziehung, welche in Flüssigkeiten eine so viel geringere moleculare Beweglichkeit bedingt, als sie Gasen eigenthümlich ist. Daher denn die Beschaffenheit der Flüssigkeiten, welche man als Zähflüssigkeit bezeichnet, eine Eigenschaft, welche verschiedene Flüssigkeiten in so ungleichem Grade besitzen, dass sich z. B. die Geschwindigkeit, mit der sie sich in Röhren bewegen, mit der Natur der Flüssigkeit wesentlich ändert. Diese Eigenschaft geht den Gasen gänzlich ab, denn ihre Molecule zeigen mehr Bestreben, sich voneinander zu entfernen, als aneinanderzuhaften. Die einzige Eigenschaft, welche in dieser Beziehung die Gase neben die Flüssigkeiten stellt, ist die Neigung der ersteren, in dünner Schicht an der Oberfläche fester Körper, welche man damit in Berührung gebracht hat, anzuhaften. In diesem Sinne

kann man sagen, dass ein Gas einen starren Körper benetze; allein hiermit hat auch die Aehnlichkeit ihr Ende erreicht. Denn bei Flüssigkeiten bestimmt die intermoleculare Anziehung, die Zähflüssigkeit, die erste Schicht eine zweite, diese wieder eine dritte Schicht festzuhalten u. s. w., bis sich ein Ueberzug von wahrnehmbarer Dicke gebildet hat, während bei Gasen die dem starren Körper anhangende Schicht, unfähig eine zweite anzuziehen, keine wahrnehmbare Dicke erreicht. Wie sich die Gegenwart einer solchen Gasschicht nachweisen lässt, werden uns spätere Versuche lehren. Für den Augenblick interessiren uns diese Erscheinungen nur insofern, als sich in ihnen das verschiedene Verhalten der Materie im flüssigen und im gasförmigen Zustande abspiegelt.

Diese Verschiedenheit des Verhaltens kann uns nicht befremden, wenn wir uns erinnern, wie viel grösser die Zwischenräume sind, welche die Gasmolecule, z. B. die Molecule des Wasserdampfes von einander trennen, als die Abstände zwischen den Moleculen flüssiger oder fester Körper, z. B. des flüssigen Wassers oder des Eises.

Eis und Wasser zeigen nur geringe Verschiedenheit der Raumerfüllung. Bei dem Gefrierpunkte und in der Nähe desselben nimmt das Wasser etwas weniger Raum ein als das Eis. Das Wassergas aber erfüllt bei 100° einen 1689mal grösseren Raum als das Wasser bei derselben Temperatur.

Es folgt hieraus, dass die Wassergasmolecule durch Zwischenräume von einander getrennt sind, welche, obwohl unmessbar klein, dennoch 1689mal grösser als die Zwischenräume sein müssen zwischen den Wassermoleculen im flüssigen Zustande.

Wenn man sich mit den Volumverhältnissen beschäftigt, in denen sich die Körper mit einander vereinigen, so bietet das Studium der Structur der Gase ein besonderes Interesse; auch müssen wir unsere Betrachtungen über die Natur der Materie fast ausschliesslich auf diese Seite der Frage beschränken.

Wie sind die Zwischenräume zwischen den Moleculen eines Gases beschaffen? Sind es leere oder erfüllte Räume,

und — im letzteren Falle, was ist das Wesen dieser Erfüllung? Dass wir es mit keinen leeren Räumen in dem Sinne, in welchem dieser Ausdruck gewöhnlich verstanden wird, zu thun haben, kann nicht bezweifelt werden, wenn wir uns des elastischen Widerstandes erinnern, welchen ein Gas jedem Drucke von aussen entgegensetzt. Wir versuchen, eine lufterfüllte Blase zusammenzudrücken, und wir sind erstaunt, welcher Kraftaufwand hierzu erforderlich ist. Die der Luft innewohnende Elasticität muss überwunden werden. Wir schlagen die Blase mit einem Hammer, und das Zurückprallen desselben offenbart uns nicht weniger die Elasticität des darin enthaltenen Gases.

Was ist aber die Beschaffenheit dieser Elasticität? Durch welche Kraft wird sie bedingt?

Mannigfache Erscheinungen weisen auf die Wärme als Ursache hin. Die Wärme ist die Kraft, welche das Eis durch den flüssigen in den gasförmigen Zustand überführt, und durch weitere Wärmezufuhr sehen wir die elastische Kraft des eisentstammten Gases sich erhöhen. Dies gilt nicht nur für das Wassergas, sondern für alle Gase. Die lufterfüllte Blase sehen wir beim Erwärmen praller und praller werden; dem Schlage mit dem Hammer setzt sie jetzt einen ungleich grösseren Widerstand entgegen; bei noch stärkerem Erhitzen überwindet die wachsende Elasticität den Zusammenhang des thierischen Gewebes und die Blase zerreisst mit einem lauten Knall.

Allein wir erinnern uns noch einer anderen Erscheinung. In einer Schale liegt ein Eisfragment von 0° C. Temperatur. Beim Erwärmen schmilzt das Eis und ist nachgerade in flüssiges Wasser verwandelt. Während des Schmelzens wird die Temperatur der Flüssigkeit von Zeit zu Zeit geprüft; so lange nur noch das kleinste Eistheilchen ungeschmolzen ist, finden wir, dass die Flüssigkeit immer noch eine Temperatur von 0° C. zeigt. Die Schale hat gleichwohl Wärme verschluckt, sie steht ja über dem Gasbrenner und überdies ist das Eis geschmolzen.

Was ist aus dieser verschluckten Wärme geworden, und

woher kommt es, dass das durch Schmelzen des Eises erzeugte Wasser gleichwohl immer noch die Temperatur des schmelzenden Eises besitzt?

Wäre Einer geneigt, das Eindringen von Wärme in die Schale zu bezweifeln, weil das Wasser, welches sie enthält, immer noch eiskalt ist, nichts wäre leichter, als ihn von seinem Irrthum zu überzeugen. Die Schale mit ihrem eiskalten Inhalte verbleibe über dem Brenner und das Steigen der Quecksilbersäule in dem Thermometer belehrt uns alsbald von der schnellen und stetigen Wärmeabsorption. Das eiskalte Wasser wird heisser und heisser; gleichzeitig steigt das Quecksilber im Thermometer und zeigt in kürzester Frist eine Temperatur von 100° C. an; das Wasser siedet.

Die Schale verbleibe noch immer über der Gasflamme; sie fährt fort, Wärme zu verschlucken und zwar genau in demselben Maasse wie zuvor, allein die Temperatur hat von Neuem aufgehört zu steigen. Das Wasser „verkocht," wie man sich auszudrücken pflegt, d. h. es wird in Wassergas verwandelt, welches in die Luft entweicht, bis jede Spur von Wasser verschwunden ist.

Lassen wir auch die leere Schale noch über dem Feuer, so erhalten wir einen weiteren Nachweis von der Wärme, welche, von dem ersten Augenblicke ihrer Berührung mit der Gasflamme, in sie eingedrungen ist; nach einigen Augenblicken ist der Boden rothglühend geworden.

Lassen wir für einen Augenblick die Annahme gelten, die Wärme, welche in die Luft verloren wird, bleibe in diesen Versuchen für dieselbe Zeit eine gleiche, so ist es klar, dass genau so viel Wärme, als in einem gegebenen Zeitabschnitte in die Schale eingedrungen ist, um sie rothglühend zu machen, eben so viel Wärme in derselben Zeitdauer in das Eis gelangt ist, um es in flüssiges Wasser, in das Wasser, um es in Dampf zu verwandeln. Das Wasser war gleichwohl nicht wärmer als das eben geschmolzene Eis, der Dampf nicht heisser als das siedende Wasser. Wärmemengen, hinreichend den Boden der Schale zum Glühen zu bringen,

sind von dem Eise, sind von dem Wasser verschluckt worden, ohne dass sie rothglühend geworden wären. Was ist aus dieser verschwundenen oder — um alsbald den hergebrachten wissenschaftlichen Ausdruck zu gebrauchen — latent gewordenen Wärme geworden? Mit ihrem Verschwinden haben sich die Eismolecule in flüssiges Wasser verwandelt, sind die Wassermolecule in elastisches Gas übergegangen. Es wäre nicht schwer, das Wassergas in flüssiges Wasser zurückzuführen, und alsbald würde die verborgene Kraft wieder als fühlbare Wärme frei werden, wir könnten auch das flüssig gewordene Wassergas wieder in starres Eis verwandeln, aber nicht ohne dass demselben die nämliche Wärmemenge entzogen würde, welche das Eis früher beim Schmelzen verschluckte. Angesichts aller dieser Erscheinungen können wir nicht mehr zweifeln, dass die Absorption und das Latentwerden der Wärme im Zusammenhange stehen mit der stufenweisen Gestaltung des flüssigen und gasförmigen Zustandes, und dass die Elasticität des Dampfes nichts ist, als die Wirkung einer eigenthümlichen Form der Kraft, welche wir unter dem Namen Wärme kennen. Der Frage also: Was ist ein Gas? und: Was erfüllt die Zwischenräume seiner Molecule? folgt naturgemäss die weitere Frage: Was ist die Wärme? und hier stehen wir Angesichts einer der interessantesten Aufgaben des Tages, deren Lösung von allen Seiten mit Eifer angestrebt wird. Einigen ist die Wärme ein dünner, schwingender Aether wie der Lichtäther, Anderen einfach eine Kraft, weder Theile noch Gewicht besitzend; eine dritte Classe von Forschern endlich, in jüngster Zeit wohl die Mehrzahl, spricht der Wärme jede gesonderte Existenz ab; für sie ist die Wärme nur eine Art der Bewegung, das Resultat der Schwingungen der materiellen Molecule.

Es liegt nicht in unserem Plane, eine Lösung dieser ebenso schwierigen wie wichtigen Aufgabe zu versuchen. Wir dürfen uns hier mit der Vorstellung begnügen, dass die Wärme, was immer ihre eigentliche Natur sei, wenn sie in einem

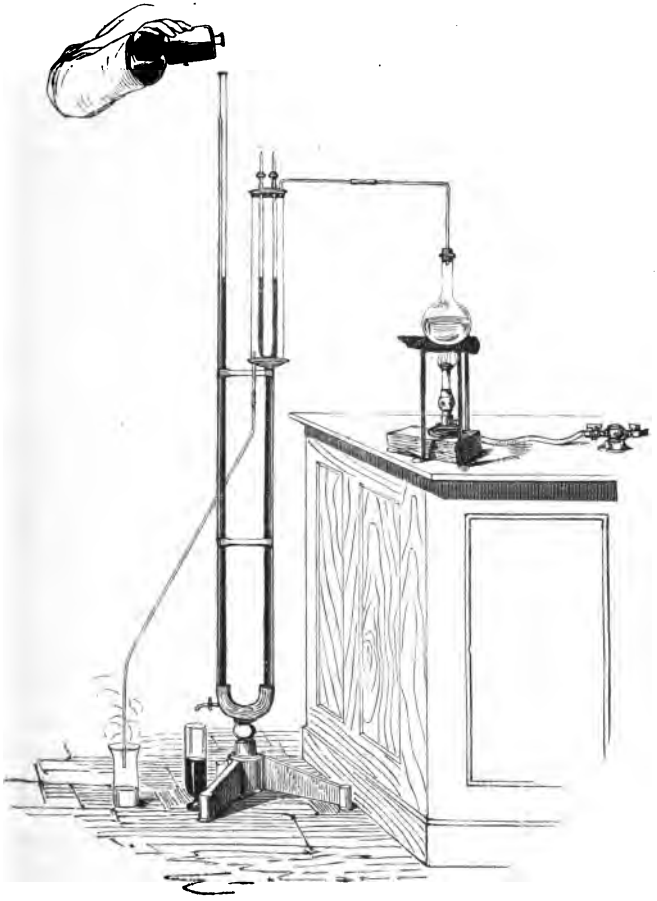
Gase latent wird, jedes Gasmolecul in eine abstossende Atmosphäre einhüllt, welche es von den benachbarten Moleculen gesondert zu halten strebt, und dass diese molecularen Krafthüllen mechanischem Drucke einen gleichen Druck entgegen setzen, so dass das Gas, wenn der Druck aufhört, *caeteris paribus* wieder genau dasselbe Volum einnimmt, welches es vor dem Zusammendrücken besass.

Und damit sich die Beobachtung zur Hypothese geselle, vergleichen wir zunächst mit dem Verhalten des Wassergases unter verschiedenen Bedingungen der Temperatur und des Drucks das Verhalten anderer zusammengesetzter Gase, der Chlorwasserstoffsäure, des Ammoniaks, des Sumpfgases, endlich auch das Verhalten der vier einfachen oder elementaren Gase, des Wasserstoffs, des Chlors, des Sauerstoffs und des Stickstoffs. Und um der Schwierigkeit zu begegnen, welche dem Studium des Wassergases im Wege steht, insofern sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur zu flüssigem Wasser verdichtet, wollen wir unter den bei Mittelwärme permanent bleibenden zusammengesetzten Gasen einen Repräsentanten, z. B. die Chlorwasserstoffsäure, wählen; und in ähnlicher Weise mögen dann auch die einfachen Gase durch ein typisches Gas, durch den Wasserstoff z. B., vertreten sein. Diese beiden Repräsentanten wollen wir alsdann einer gleichen Steigerung der Temperatur und des Druckes unterwerfen; zeigen sie ein verschiedenes Verhalten, so sind wir berechtigt, einfachen und zusammengesetzten Gasen verschiedene Structur zuzuschreiben; verhalten sie sich aber gleich, so scheint andererseits die Annahme gerechtfertigt, dass sie dieselbe moleculare Structur besitzen.

Ein einfacher Apparat (Fig. 67) gestattet uns diese Vergleichung vorzunehmen. Er besteht in einer Abänderung der doppelten U-Röhre, deren wir uns bereits für einen anderen Zweck bedient haben (vergl. S. 56). Der eine lange Schenkel ist oben offen, der kürzere theilt sich gabelförmig in zwei Zweigröhren, welche beide mit einem Glashahn versehen sind. Diese beiden Glasröhren sind ausserdem von

einem Glascylinder umgeben, dessen Bestimmung wir sogleich näher betrachten wollen. Ferner befindet sich noch ein

Fig. 67.



Hahn an dem unteren Theile des Apparates, zur Entleerung seines Inhalts. Der ganze Apparat ist mit Quecksilber gefüllt. Um die Gase, welche verglichen werden sol-

len, in die für sie bestimmten Röhren einzubringen, werden die Spitzen der letzteren mit den betreffenden Gasentwickelungsapparaten durch Kautschukschläuche in Verbindung gesetzt und nach dem Oeffnen der Hähne das Quecksilber aus dem unteren Theile des Apparates abgelassen. Durch geeignete Handhabung der Hähne gelingt es, beide Röhren etwa zur Hälfte mit gleichen Mengen der zu untersuchenden Gase zu füllen, deren Volum wir durch Kautschukringe bezeichnen. Wird jetzt Quecksilber in die lange Röhre gegossen, so übt die sich aufstauende Säule auf die in den Zweigröhren enthaltenen Gasvolume denselben Druck aus und wir ersehen aus dem gleichmässigen Steigen des Metalles in diesen Röhren, dass die beiden Gase dieselbe Volumverminderung erleiden. Lässt man andererseits das Quecksilber aus dem unteren Hahne abfliessen, so zeigt es sich, dass beide Gase unter dem gleichmässig verminderten Druck genau in derselben Weise ausgedehnt werden. Schliesslich leiten wir noch nach einander den Dampf siedenden Wassers und kalte Luft durch den die beiden Gasröhren umgebenden Glascylinder; und auch jetzt beobachten wir wieder, dass sich bei gleicher Steigerung oder Erniedrigung der Temperatur die beiden Gase in demselben Maasse ausdehnen und zusammenziehen.

Es lässt sich auf diese Weise unzweifelhaft darthun, dass gleiche Volume des einfachen Gases Wasserstoff und des zusammengesetzten Gases Chlorwasserstoffsäure (bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur gemessen), durch Verdoppelung dieses Druckes auf die Hälfte des ursprünglichen Volums zusammengedrückt werden, während sich die dem äussern Druck das Gleichgewicht haltende Elasticität auf das doppelte steigert.

Auf ganz ähnliche Art beweisen wir, dass sich gleiche Volume Wasserstoffgas und Chlorwasserstoffgas (unter denselben Bedingungen des Drucks oder der Temperatur gemessen) unter dem Einflusse gleicher Temperaturerhöhung oder Erniedrigung in gleicher Weise ausdehnen und zusammenziehen.

Versuche dieser Art, welche mit den verschiedensten Ga-

sen, einfachen sowohl, wie zusammengesetzten, angestellt worden sind, haben zu dem allgemeinen Ergebniss geführt, dass sich sämmtliche wahre Gase, denselben Veränderungen des Drucks und der Temperatur ausgesetzt, in nahezu vollkommen gleicher Weise ausdehnen und zusammenziehen, und wir fühlen uns daher zu dem Schlusse berechtigt, dass die moleculare Structur aller gasförmigen Körper dieselbe sei. Da wir uns nun jedes Gasvolum von einer elastischen, in bis jetzt unermittelter Art von der latenten Wärme bedingten Kraftsphäre — wie wir es nannten — umhüllt denken, so leitet uns dieselbe Beobachtung — (des gleichen Verhaltens bei Druck- und Temperatur-Veränderungen) zu dem weiteren Schlusse, dass alle gasförmigen Körper unter denselben Bedingungen des Drucks und der Temperatur in gleichem Volum dieselbe Anzahl kraftumhüllter Molecule enthalten und als logische Folgerung, dass bei allen Gasen die Molecule — welcher Ausdruck uns fortan die materiellen Punkte sammt ihren Wirkungssphären bedeuten soll — unter denselben physikalischen Bedingungen dieselben Dimensionen besitzen. Kürzer gefasst: unsere Volumeinheit, das Liter, ob mit Wasserstoff, ob mit Chlorwasserstoff, ob mit einem andern Gase, einfach oder zusammengesetzt, erfüllt, enthält, (*omnibus paribus*) eine gleiche Anzahl gleichgrosser Molecule.

Auf dieser Stufe unserer Erörterungen angelangt, nehmen wir mit Vortheil die Betrachtung der Theilbarkeit der Materie wieder auf und erinnern uns, dass wir dieselbe in zwei Formen, der molaren und molecularen, kennen gelernt haben. Als molare bezeichneten wir die auf mechanischem Wege bewirkte reale Theilung grösserer in kleinere Massen, deren kleinste immer noch von wahrnehmbarer Grösse war, als moleculare die ideale, durch physikalische Mittel — durch die Einwirkung der Wärme, z. B. — versinnlichte Spaltung der Massen oder Mole (ob gross oder klein) in die darin enthaltenen Molecule, welche sich von den kleinsten Molen dadurch unterscheiden, dass sie nicht länger messbar sind. In der wohlbekannten Verbindung, welche wir so oft als Bei-

spiel ansprachen, sahen wir an die molare die moleculare Spaltung sich reihen, als wir Eisstaub durch die Wärme schmolzen, und das gebildete Wasser durch weitere Zufuhr von Wärme in durchsichtiges Wassergas verwandelten, in welchem wir uns die materiellen Punkte von 1689mal grösseren Wirkungssphären umgeben denken.

Bis aufs Aeusserste getrieben, wie uns diese Theilung der Materie bereits erscheint, unaussprechlich klein, wie wir uns die materiellen Theilchen denken müssen, um welche sich, wie die Hülle um den Kern, diese Wirkungssphäre bei den Gasen lagert, so wissen wir doch, ja wir beweisen es durch den Versuch, dass die Materie noch einer weiteren Theilung fähig ist, und dass gerade wie sich die kleinsten Massen oder Mole einer Verbindung in ihre unendlich kleineren Massentheilchen oder Molecule zerlegen lassen, die so erhaltenen Molecule, wie klein wir sie uns vorstellen, doch immer noch eine Verbindung sind, jedenfalls aus 2 Theilen bestehend und spaltbar durch chemische Kräfte, welche die Verbindung in ihre Elemente auflösen.

Hiermit hat aber auch die Theilbarkeit der Materie, so weit sich unsere Kenntniss, so weit sich unsere Vorstellungen erstrecken, ihre Gränze erreicht. Elementare, erinnern wir uns immer, sind diejenigen Körper, welche bis jetzt der Einwirkung aller Kräfte, ob mechanischer, ob physikalischer, ob chemischer, widerstanden haben. Wir können die beiden Elementartheilchen, welche das Molecul einer Verbindung, der Chlorwasserstoffsäure z. B., bilden, so klein annehmen, als wir nur immer wollen; in dieser Beziehung dürfen wir unserer Phantasie die Zügel schiessen lassen; das Wasserstofftheilchen, das Chlortheilchen werde millionenmal getheilt und wieder getheilt, so lange es uns beliebt, bis unsere Einbildungskraft erschöpft den Dienst versagt. Es liegen keine Thatsachen vor, welche der Uebung unserer geistigen Fähigkeiten in dieser Richtung irgend welche Schranke setzten, ausser derjenigen, welche ihre eigene Beschränktheit bedingt. Allein, wenn wir alsdann, ein jeder nach dem Umfange seiner Phantasie, zur Vorstel-

lung eines kleinsten elementaren Theilchens gelangt sind, so wäre es verlorene Mühe, das Spiel von Neuem zu beginnen und die Elementartheilchen einer weiteren Theilung ad infinitum fähig erklären zu wollen. Wir begeben uns jeder weiteren Speculation über die Theilbarkeit der Materie. Es genügt uns zu wissen, dass wir jedenfalls nicht im Stande sind, sie bis ins Unendliche zu theilen.

Wir sind auf diese Weise, ob wir unsere Aufgabe im Lichte nüchterner Erfahrung, ob wir sie in der unsicheren Beleuchtung unserer Phantasie betrachten, zur Auffassung untheilbarer kleinster Theilchen gelangt, aus denen man die Elemente zusammengesetzt betrachtet und welche man mit dem geeigneten Namen Atom (von τέμνω, ich schneide, ich theile, mit dem α privativum) bezeichnet hat.

Mit der Einreihung dieses letzten Gliedes in die Kette unserer Betrachtungen über die Theilbarkeit der Materie kommen dieselben zum Schlusse. Nochmals kurz gefasst, erwies sich uns die Theilbarkeit als eine dreifache, als eine molare, moleculare und atomistische, die erste, die molare, durch mechanische Mittel vollendet und selbst aufs Aeusserste getrieben, nur Massen oder Mole (d. i. Aggregate von Moleculen) liefernd, welche wahrnehmbare Grösse besitzen, also der Beobachtung zugänglich sind; die zweite, die moleculare, durch Anwendung physikalischer Kräfte (Wärme, Elektricität u. s. w.) veranschaulicht und in der Gestaltung unmessbarer Molecule ihre Gränze findend; die dritte endlich, die atomistische, der Einwirkung von Agentien zugeschrieben, welche im Stande sind, chemische Zersetzungen zu bewerkstelligen, d. h. das unmessbar kleine Molecul in seine elementaren Bestandtheile zu spalten. Die moleculare und atomistische Theilbarkeit sind der Beobachtung nicht mehr zugänglich und gehören daher ins Bereich der Speculation. In den aus der letzten Form der Theilung hervorgegangenen Atomen, welche jeder weiteren Spaltung durch irgend welche uns zu Gebote stehenden Mittel unfähig sind, hat die Theilbarkeit der Materie selbst für die Phantasie ihr Ziel erreicht.

Mit dieser Annahme einer dreifachen Theilbarkeit der Materie und in dem Lichte, welches diese theoretische Auffassung verbreitet, dürfen wir nunmehr die Vergleichung der Structur elementarer und zusammengesetzter Gase wieder aufnehmen. Auf den ersten Blick könnte man sich zu der Ansicht neigen, dass nur die zusammengesetzten Gase aus spaltbaren Moleculen oder Atomaggregaten bestehen, dass dagegen bei den elementaren Gasen eine solche Complicirtheit der Structurverhältnisse nicht obwalte, die Theilbarkeit also über die moleculare nicht hinauszugehen vermöge. Eine einfache Betrachtung zeigt aber, dass diese Anschauung mit den Ergebnissen unserer Untersuchungen nicht vereinbar ist.

Wie früher, wollen wir auch jetzt wieder unsere Aufmerksamkeit ausschliesslich den Gasen zulenken, mit denen wir durch den Versuch bekannt geworden sind. Aus diesen wählen wir zur Anstellung des fraglichen Vergleichs das einfachste zusammengesetzte Gas, die Chlorwasserstoffsäure und seine beiden elementaren Bestandtheile, den Wasserstoff und das Chlor.

Aus unsern allerersten Versuchen erinnern wir uns, dass das normale Productvolum (2 Liter) der Chlorwasserstoffsäure aus 1 Volum (1 Liter) Wasserstoff und 1 Volum (1 Liter) Chlor besteht, beide Gase vereinigt ohne Verdichtung. Jedes Chlorwasserstoffsäure-Molecul enthält mithin wenigstens 2 Atome, 1 Wasserstoffatom und 1 Chloratom.

Wir haben bereits der experimentalen Erfahrungen gedacht, welche uns zu der Annahme führen, dass gleiche Volume aller Gase, ob einfache, ob zusammengesetzte, unter denselben Bedingungen des Drucks und der Temperatur dieselbe Anzahl von Moleculen — Kern und Hülle (vergl. S. 165) — enthalten, welche mithin — eine nothwendige Folgerung — sämmtlich von derselben Grösse sind.

Zur Erleichterung der Betrachtung wollen wir nun der unbekannten Anzahl $n$ von Chlorwasserstoffsäure-Moleculen, welche in unserem Zweilitervolum Chlorwasserstoffsäure existiren, einen concreten Werth unterlegen; ihre Zahl sei 1000.

Wenn dies die Zahl der Molecule in 2 Litern ist, so muss in 1 Liter die Hälfte, d. h. 500, vorhanden sein und da wir in gleichen Volumen aller Gase dieselbe Anzahl von Moleculen annehmen, so sind offenbar sowohl in dem Liter Wasserstoff als auch in dem Liter Chlor, welche sich an der Bildung der Chlorwasserstoffsäure betheiligen, gleichfalls 500 Molecule enthalten. Da nun aber in jedem Molecul Chlorwasserstoffsäure 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Chlor vereint ist, so müssen in unseren 1000 Moleculen Chlorwasserstoffsäure nothwendig 1000 Atome Wasserstoff mit 1000 Atomen Chlor verbunden sein, es müssen diese 1000 Molecule also 2000 Atome enthalten. Allein wir haben eben noch gesehen, dass sowohl 1 Liter Wasserstoff als auch 1 Liter Chlor nicht aus 1000 Moleculen, sondern aus nur 500 besteht. Es folgt also, dass die 500 Molecule Wasserstoff 1000 Atome, und ebenso die 500 Molecule Chlor 1000 Atome Chlor zu der Gesammtsumme von 2000 Atomen beigesteuert haben, welche die in 2 Litern enthaltenen 1000 Chlorwasserstoffsäure-Molecule bilden.

Wenn 500 Molecule eines elementaren Gases 1000 Atome beitragen, so ist es klar, dass jedes einzelne Molecul 2 Atome liefern muss, und es folgt also, dass das Molecul des in Frage stehenden zusammengesetzten Gases und das Molecul seiner beiden gasförmigen Bestandtheile, nach demselben Typus zusammengesetzt sind, dass wir sie sämmtlich als zweiatomige Molecule betrachten müssen.

Es ist dies eine bemerkenswerthe aber vollkommen logische Folgerung, und wenn anders der ganze Gedankengang, welcher uns zu derselben führte, ein richtiger ist, so sind wir zu der Ansicht berechtigt, dass die Molecule aller Gase, ob einfach, ob zusammengesetzt, aus Atomen bestehen.

Die weitere Entfaltung dieser Betrachtungen zeigt uns, dass die atomistische (zweiatomige) Zusammensetzung, welche wir für die Molecule des Wasserstoffs und Chlors nachgewiesen haben, sich bei den Moleculen sämmtlicher Elementargase, mit denen wir bekannt geworden sind, wieder findet.

Versuchen wir es unsere Zeichensprache diesen neuerworbenen Anschauungen anzupassen. Bisher haben uns die Symbole der Elemente einfach die Volumgewichte oder die Verbindungsgewichte derselben und die Formeln der Verbindungen die Product-Volume oder die Summe der Volum- oder Verbindungsgewichte der zusammengetretenen Elemente dargestellt. Diese Ausdrücke müssen jetzt eine andere Bedeutung annehmen, welche unserer Auffassung der molecularen und atomistischen Zusammensetzung der Materie Rechnung trägt.

Diesem neuen Dienst bequemen sich nun unsere alten Formeln mit wunderbarer Biegsamkeit. Die gewohnte Bezeichnung der Volumeinheit (H = 1) gewährt uns allerdings kein Bild der zweiatomigen Structur des freien Wasserstoffmoleculs. Dieses Symbol eignet sich aber trefflich, uns das einzelne in Verbindung existirende Wasserstoff-Atom darzustellen, wie wir ihm z. B. in dem zweiatomigen Molecul Chlorwasserstoffsäure (HCl) begegnen. Dagegen bedürfen die Formeln der Verbindungen, welche ja die Gewichte der Productvolume ausdrücken, keinerlei Aenderung um uns alsbald die atomistische Structur der betreffenden Molecule zu enthüllen. Die Formeln:

$$H + Cl = HCl = 1 + 35{,}5 = 36{,}5,$$

welche uns bisher die bivolumetrische Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure andeuteten, geben uns ein ebenso anschauliches Bild der zweiatomigen Structur des Chlorwasserstoffsäure-Moleculs. Endlich, da wir bereits wissen, dass die Molecule der freien Elementargase dieselbe atomistische Zusammensetzung besitzen wie das Molecul der Chlorwasserstoffsäure, so haben wir in der Formel dieser Säure ein Modell, nach welchem wir geeignete Ausdrücke für die Darstellung der freien Elementarmolecule construiren können.

Die Formeln des Wasserstoffmoleculs und des Chlormoleculs nehmen auf diese Weise folgende Gestalt an:

Wasserstoff $H + H = HH = 1 + 1 = 2$
Chlor $Cl + Cl = ClCl = 35{,}5 + 35{,}5 = 71.$

Es folgt hieraus ferner, dass die monoliteralen (und ausnahmsweise hemiliteralen) Symbole, welche uns früher zur graphischen Darstellung der freien Elementargase dienten, nicht länger gelten dürfen, sondern durch diliterale Symbole ersetzt werden müssen, denen ähnlich, welche wir zur Bezeichnung der normalen Productvolume zusammengesetzter Gase anwandten.

Wir gelangen auf diese Weise zu den folgenden Molecularformeln für die Chlorwasserstoffsäure und ihre Elemente.

$$HCl = \boxed{HCl}$$

$$HH = \boxed{HH}$$

$$ClCl = \boxed{ClCl}$$

Nach diesem Muster lassen sich die Molecularformeln der anderen Elementargase mit Leichtigkeit construiren.

Die Gleichungen zur Darstellung der Reactionen, in denen sich die Elemente betheiligen, müssen begreiflicherweise eine entsprechende Veränderung erleiden; die Gleichung $H + Cl = HCl$ oder graphisch

$$\boxed{H} + \boxed{Cl} = \boxed{HCl}$$

in der wir früher die Synthese der Chlorwasserstoffsäure durch directe Vereinigung der gasförmigen Elementar-Bestandtheile versinnlichten, lässt sich im Sinne der molecularen Anschauungen nicht länger als der wahre Ausdruck der Thatsachen betrachten, insofern sie die freien Gase als aus einzelnen Atomen bestehend darstellt, während wir doch annehmen, dass sie aus zweiatomigen Moleculen bestehen.

Die Moleculargleichung der Synthese der Chlorwasserstoffsäure nimmt daher folgende Gestalt an

$$HH + ClCl = HCl + HCl,$$

oder graphisch:

$$\boxed{HH} + \boxed{ClCl} = \boxed{HCl} + \boxed{HCl}$$

oder endlich zu grösster Einfachheit reducirt;

$$2\,H + 2\,Cl = 2\,HCl.$$

Die Darstellung der Elementargase in Zweiliter-Formeln hat einen weiteren Vortheil: durch sie werden nämlich die einfachen Gase vergleichbar, Volum für Volum, mit den zusammengesetzten Gasen, welche, wie wir uns erinnern (vergl. S. 149), stets diliteral formulirt werden.

In der Tabelle der Moleculargewichte elementarer und zusammengesetzter Körper besitzen wir daher auch ein Verzeichniss ihrer Volumgewichte. Diese Volumgewichte lassen sich alsdann auf die Volumeinheit des Wasserstoffs (Einheit der Atomgewichte):

$$\boxed{H} = 1$$

oder auf die doppelte Volumeinheit des Wasserstoffs (Einheit der Moleculargewichte)

$$\overline{HH} = 2$$

beziehen und es gestalten sich auf diese Weise zwei Reihen, welche in der folgenden Tabelle einander gegenüberstehen.

| Einfache und zusammengesetzte Gase. | Volumgewichte bezogen auf die monoliterale Einheit. $\boxed{H} = 1$ | Volumgewichte bezogen auf die diliterale Einheit. $\overline{HH} = 2$ |
|---|---|---|
| Wasserstoff . . . . | $H = 1$ | $HH = 1 \times 2 = 2$ |
| Chlor . . . . . | $Cl = 35{,}5$ | $ClCl = 35{,}5 \times 2 = 71$ |
| Sauerstoff . . . . | $O = 16$ | $OO = 16 \times 2 = 32$ |
| Stickstoff . . . . . | $N = 14$ | $NN = 14 \times 2 = 28$ |
| Chlorwasserstoffsäure | $\frac{HCl}{2} = \frac{36{,}5}{2} = 18{,}25$ | $HCl = 36{,}5$ |
| Wassergas . . . . | $\frac{H_2O}{2} = \frac{18}{2} = 9$ | $H_2O = 18$ |
| Ammoniak . . . . | $\frac{H_3N}{2} = \frac{17}{2} = 8{,}5$ | $H_3N = 17$ |
| Grubengas . . . . | $\frac{H_4C}{2} = \frac{16}{2} = 8$ | $H_4C = 16$ |

Um sämmtliche Glieder einer jeden dieser beiden Reihen mit einander vergleichbar zu machen, sind die Formeln der zusammengesetzten Gase in der Einliter-Spalte halbirt, während in der Zweiliter-Spalte die Symbole der Elemente verdoppelt erscheinen.

Wir geben für die Zwecke unserer Betrachtung der zweiten Reihe entschieden den Vorzug, insofern sie uns die wahre Molecular-Structur der gasförmigen Elemente in willkommenster Weise zur Anschauung bringt, namentlich aber deren Analogie mit dem Structurmodelle, welches wir in der Chlorwasserstoffsäure besitzen, unzweideutig hervorhebt. Und während sich diese wichtige chemische Auffassung in den ersten vier Gliedern der Zweiliter-Spalte abspiegelt, erinnern uns die letzten vier Glieder an die ebenso wichtige Wahrheit, dass die Elementargase, obwohl im freien Zustande zu Moleculen geordnet, sich beim Eintreten in chemische Verbindungen in ihre Atome spalten können. Was die Spaltung des Wasserstoffmoleculs in seine Atome anlangt, so ist dieselbe in der Bildung der Chlorwasserstoffsäure (HCl) und des Ammoniaks ($H_3N$) zur Genüge gegeben. Wasser ($H_2O$) und Grubengas ($H_4C$) könnte man sich entstanden denken, ersteres durch Vereinigung eines Wasserstoffmoleculs (H H) mit Sauerstoff, letzteres durch Vereinigung von 2 Wasserstoffmoleculen (2H H) mit Kohlenstoff. Allein das Chlorwasserstoffsäuremolecul (HCl) enthält nur 1 Atom Wasserstoff, bei seiner Bildung muss sich also ein Wasserstoffmolecul gespalten haben. Ebenso nöthigt uns die Zusammensetzung des Ammoniakmoleculs ($H_3N$) bei seiner Bildung die Zerlegung wenigstens eines Wasserstoffmoleculs anzunehmen, da ja von den drei in dem Ammoniakmolecul vorhandenen Wasserstoffatomen, zwei Atome als Molecul in die Verbindung eingetreten sein könnten.

Diese Betrachtungen sind nicht ohne Interesse, denn sie gestatten uns, dem Begriffe des Atoms und Moleculs elementarer Körper eine Fassung zu geben, welche von der Frage der grösseren oder geringeren Theilbarkeit der Materie vollkommen unabhängig ist. Das Atom eines Elementes

lässt sich als das Minimalgewicht desselben definiren, welches in eine chemische Verbindung einzutreten vermag, das Molecul dagegen als das Minimalgewicht, welches im freien Zustande existiren kann.

Diese Definition bedingt in keinerlei Weise ein bestimmtes Zahlenverhältniss zwischen Molecul und Atom. In ihrer weiten Fassung ist Raum für den Begriff nicht nur zweiatomiger, sondern drei-, vier-, überhaupt mehratomiger Molecule, während sie selbst Uebereinstimmung von Molecul und Atom nicht ausschliesst, mithin den Begriff eines einatomigen Moleculs gestattet.

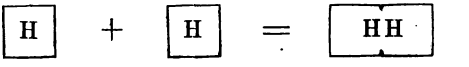
Mit diesen Vorbildern von Molecularformeln vor Augen ist es nicht schwer, diese Anschauungsweise auf die anderen Elemente auszudehnen, welche uns durch die Hand gegangen sind, auf das Brom und das Jod, die Analogen des Chlors, auf den Schwefel und das Selen, die Analogen des Sauerstoffs, auf den Phosphor und das Arsen, die Analogen des Stickstoffs, endlich auf das Silicium und Titan, welche wir neben den Kohlenstoff gestellt haben.

Bei Betrachtung des Phosphors und des Arsens im Lichte dieser Molecularanschauung stossen wir begreiflicherweise auf dieselben ausnahmsweisen Volumverhältnisse, welche früher die Gleichförmigkeit unserer graphischen Darstellung der Volumgewichte der Elemente beeinträchtigten. Dieser Abweichung haben wir denn auch bei der graphischen Auffassung des Phosphor- und Arsenmoleculs Rechnung zu tragen.

Die folgende Tabelle zeigt uns die moleculare Construction der bis jetzt betrachteten Elemente.

## Atomistische Construction der Elementarmolecule.

Wasserstoff



Chlor-Gruppe.

Cl + Cl = ClCl = 71

Br + Br = BrBr = 160

I + I = II = 254

Sauerstoff-Gruppe.

O + O = OO = 32

S + S = SS = 64

Se + Se = SeSe = 158

Stickstoff-Gruppe.

N + N = NN = 28

P + P + P + P = PPPP = 124

As + As + As + As = AsAsAsAs = 300

Kohlenstoff-Gruppe.

C + C = CC = 24 (?)

Si + Si = SiSi = 57 (?)

Ti + Ti = TiTi = 100 (?)

Die Ausdrücke PPPP und AsAsAsAs in dieser Tabelle bedürfen einer besonderen Deutung. Die Moleculargewichte

des Phosphors und Arsens sind die im freien Zustande existirenden Minimalgewichte dieser Elemente, d. h. die doppelten Gasvolumgewichte, welche, in Krithen gelesen, die Gewichte von zwei Litern Phosphordampf und Arsendampf darstellen. Die mit P und As bezeichneten Gewichtsmengen Phosphor und Arsen, d. h. die in zwei Litern Phosphorwasserstoff ($H_3P$) und Arsenwasserstoff ($H_3As$) enthaltenen Gewichtsmengen, welche wir im Sinne unserer gegenwärtigen Anschauungen die Atomgewichte des Phosphors und Arsens nennen, hatte aber der Versuch nur halb so gross ergeben als die Gasvolumgewichte. Das Gewicht der Volumeinheit — oder des Einlitervolums — musste also durch $PP = 2P$ und $AsAs = 2As$ dargestellt werden, und die dem Zweilitervolum entsprechende Molecularformel muss sich daher zu $2 \times 2P = 4P$ und $2 \times 2As = 4As$ gestalten; mit anderen Worten: die Molecule des Phosphors und des Arsens erweisen sich als vieratomig.

Die punktirten Linien und die Fragezeichen in der Kohlenstoffgruppe deuten zur Genüge an, dass wir uns hier ganz eigentlich auf dem Gebiete der Hypothese bewegen.

Wir wollen nun noch schliesslich im Hinblick auf die Moleculargleichung der Chlorwasserstoffbildung einige der alten Atomgleichungen, welche die Synthese der übrigen zusammengesetzten Gase darstellen, in moleculare verwandeln. Unsere alte Gleichung

$$2H + O = H_2O$$

für die Bildung des Wassers aus seinen Elementen muss jetzt der Moleculargleichung

$$2HH + OO = 2H_2O$$

Platz machen. Und in ähnlicher Weise müssten wir, sollte es gelingen, Wasserstoff und Stickstoff direct mit einander zu Ammoniak zu vereinigen, diesen Process nicht durch die Atomgleichung

$$3H + N = H_3N,$$

welche wir früher gewählt haben würden, sondern durch die Moleculargleichung

$$3\,HH + NN = 2\,H_3N$$

darstellen.

Es braucht kaum bemerkt zu werden, dass gerade wie wir bei Aufstellung synthetischer Moleculargleichungen die in Action tretenden Elemente in Moleculen und nicht in Atomen ins Feld führen mussten, die Moleculargleichungen auch für Zersetzungsprocesse eine solche Fassung erheischen, dass die frei werdenden Elemente in Moleculen austreten.

Die atomistischen Gleichungen

$$\begin{aligned} H\,Cl + Na &= Na\,Cl + H, \\ H_2O + 2\,Na &= Na_2O + 2\,H, \\ H_3N + 3\,Na &= Na_3N + 3\,H, \end{aligned}$$

welche uns in einem früheren Vortrage die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks durch Natrium veranschaulichten, nehmen, in moleculare verwandelt, die folgende Form an:

$$\begin{aligned} 2\,H\,Cl + NaNa &= 2\,NaCl + HH. \\ H_2O + NaNa &= Na_2O + HH, \\ 2\,H_3N + 3\,NaNa &= 2\,Na_3N + 3\,HH. \end{aligned}$$

In der ersten und dritten der Atomgleichungen ist der Natriumverbrauch und die Wasserstoffausbeute ganz oder theilweise in Atomen verzeichnet, in der zweiten Gruppe sind diese Gleichungen verdoppelt, so dass sowohl die verbrauchten Natriumatome, als auch die ausgeschiedenen Wasserstoffatome in Paaren, d. h. in zweiatomigen Moleculen erscheinen, ein Structurtypus, welcher, wie wir bereits wissen, dem Wasserstoff angehört, während wichtige, aus der Analogie geschöpfte Gründe ihn auch für die Construction des freien Natriumgases wahrscheinlich machen. Die mittleren Gleichungen stimmen mit einander überein, ein Umstand, der sich erklärt, wenn wir bedenken, dass ein Wassermolecul, die

kleinste Menge, welche sich zersetzen kann, sowohl 2 Atome = 1 Molecul Natrium zu seiner Zerlegung bedarf, als auch 2 Atome = 1 Molecul Wasserstoff bei der Zerlegung entwickelt (vergl. auch S. 240).

Die beiden folgenden Gruppen von Gleichungen zeigen uns, atomistisch und molecular gefasst, die Zersetzung des Wassers und des Ammoniaks durch Chlor.

Atomistische Gleichungen.

$$H_2O + 2Cl = 2HCl + O$$
$$H_3N + 3Cl = 3HCl + N.$$

Moleculargleichungen.

$$2H_2O + 2ClCl = 4HCl + OO$$
$$2H_3N + 3ClCl = 6HCl + NN.$$

Die im Vorhergehenden auf begränztem Gebiete gesammelten Erfahrungen sind hinreichend, um uns, wenn sich später die Betrachtung über einen grösseren Kreis von Erscheinungen erstrecken wird, als Anhaltspunkte für die Construction von Molecularformeln und Moleculargleichungen zu dienen.

Was noch insbesondere die Aufstellung der Molecularformeln zusammengesetzter Körper anlangt, so gilt für den Fall, dass dieselbe nicht durch die Gasvolumgewichtsbestimmung der Körper festgestellt ist, im Allgemeinen die Regel, bei ihrer Construction die Elemente in der kleinsten Anzahl von Atomen zusammentreten zu lassen, welche mit der durch die Analyse ermittelten Zusammensetzung vereinbar ist. Dass in den Molecularformeln kein Bruchtheil eines Atoms auftreten darf, versteht sich von selbst, denn das hiesse ja theilen, was im Sinne unserer Hypothese und der darauf gegründeten Ausdrucksweise untheilbar ist. Die hier angedeuteten Regeln haben sich bei Aufstellung der Molecularformeln der Stickstoff-Sauerstoffreihe und zumal der salpetrigen Säure und der Salpetersäure (deren Gasvolumgewichte unbekannt sind) bereits bewährt.

Molecularformeln der Stickstoff-Sauerstoffreihe.

| | Stickstoff | | Sauerstoff | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 Mol. Stickstoffoxidul | 2 At. | + | 1 At. | = | $N_2O$ |
| 1 Mol. Stickstoffoxid | 1 At. | + | 1 At. | = | N O |
| 1 Mol Salpetrige Säure | 2 At. | + | 3 At. | = | $N_2O_3$ |
| 1 Mol. Untersalpetersäure | 1 At. | + | 2 At. | = | $N O_2$ |
| 1 Mol. Salpetersäure | 2 At. | + | 5 At. | = | $N_2O_5$ |

Die werthvollen Folgerungen, welche die Erkenntniss der molecularen und atomistischen Structur einfacher sowohl als zusammengesetzter Körper erlaubt, werden uns im Verlauf unserer Untersuchungen überzeugender erscheinen, allein die Schärfe, welche die Atomtheorie der Betrachtung materieller Erscheinungen leiht, ist schon jetzt fühlbar. Wir schöpfen aus dieser Theorie die befriedigendste Anschauung von der Constanz und Unwandelbarkeit der chemischen Zusammensetzung, von dem eigenthümlichen Verbindungsgesetze, dem die in mehr als einem Verhältnisse sich gesellenden Elemente gehorchen, von der sprungweisen Steigerung der mit einem unveränderlichen Gewichte des einen Elementes verbundenen, wechselnden Gewichtsmenge des zweiten Elementes nach einfachen Multiplen der Gewichtsmenge, welche in der an diesem zweiten Elemente ärmsten Verbindung enthalten ist. Warum sich die Elemente in der Regel nur in einer geringen Anzahl von Verhältnissen verbinden, warum die Verbindungen an Stabilität verlieren, wenn sich die Verhältnisse, in denen die Elemente zusammentreten, compliciren, hat man ebenfalls mit Hülfe der atomistischen Theorie zu erklären versucht: über eine gewisse Gränze hinaus würden sich die Atome in einem Molecul nicht anhäufen lassen, und solche atombeladene Molecule würden in der Regel leichter aus einander brechen, als einfacher zusammengesetzte, in denen eine geringere Anzahl Atome neben einander gelagert ist.

Die Einkleidung dieser Ansichten in die Formeln der einfachen und zusammengesetzten Körper und in die Gleichungen, in denen wir die chemischen Reactionen darstellen, ver-

leiht unserer Zeichensprache eine neue Bedeutung, welche die theoretische Deutung der in ihr geschilderten und verzeichneten Erscheinungen wesentlich erleichtert.

Es braucht nur noch kurz bemerkt zu werden, dass sowohl der atomistische, als auch der moleculare Styl unserer symbolischen Schreibweise seine eigenthümlichen Vorzüge besitzt: der erstere ist gedrängter, der letztere umfassender.

Wenn es sich um möglichst encyklopädische Ausdrücke handelt, welche die Verhältnisse der in Wechselwirkung tretenden, oder aus dieser Wechselwirkung hervorgehenden Körper, sowohl dem Gewichte als auch dem Volume nach, wiedergeben sollen, so lässt sich der Molecularstyl nicht vermeiden; sollen aber die auf einander wirkenden Körper und die gebildeten Producte nur dem Gewichte nach dargestellt werden — was in der Mehrzahl der Fälle ausreicht — so wird man sich der knappen Atomformeln mit Vorliebe bedienen. Aus diesem Grunde verschmähen manche Chemiker die Molecularformeln ganz und gar.

Wir wollen unsere Sprache nach beiden Richtungen üben, damit wir uns vorkommenden Falls entweder in der einen oder der anderen Weise auszudrücken vermögen.

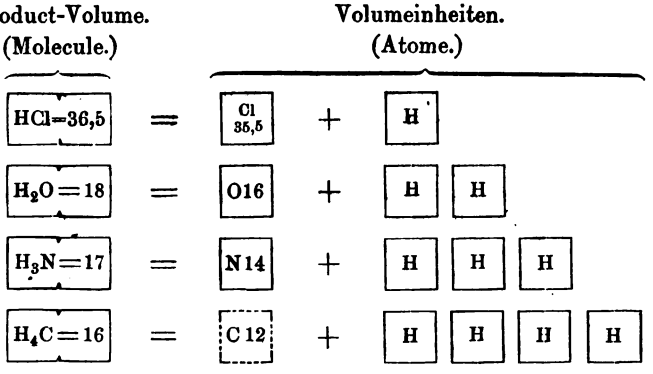
# X.

Weitere Betrachtungen über die atomistische Construction der Molecule der typischen Wasserstoffverbindungen. — Unterscheidung zweier Reihen von Minimalgewichten der Elemente. — Molecülbildende Minimalgewichte oder Atomgewichte, atombindende Minimalgewichte oder Aequivalentgewichte. — Die ungleiche Bindekraft, die ungleiche Werthigkeit (Quantivalenz) der Elementaratome gemessen durch die Zahl der Wasserstoffatome, welche sie fixiren. — Werthigkeits- oder Quantivalenzcoefficienten. — Einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige, vierwerthige Elementaratome. — Werthigkeit der Atome der typischen Elemente und ihrer Analogen in tabellarischer Uebersicht. — Grundlage einer natürlichen Classification der Elemente. — Die ungleiche Werthigkeit der Elementaratome an Beispielen versinnlicht. — Bildung der typischen Wasserstoffverbindungen. — Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, des Wassers, des Ammoniaks, des Grubengases durch Chlor. — Zersetzung der Jodwasserstoffsäure einerseits durch Chlor, andererseits durch Sauerstoff. — Uebergang einer Verbindung in eine andere durch Eintreten eines Atomes, je nach seiner Werthigkeit, an die Stelle eines anderen oder mehrerer anderer Atome. Die Volumveränderungen, welche bei diesem Uebergange stattfinden, veranschaulicht durch Vergleichung der Volume Chlorwasserstoffsäure, Wassergas, Ammoniak und Grubengas, welche aus einem gegebenen Volum Wasserstoff entstehen. — Verbinden sich die Elemente nur in den durch die Werthigkeit ihrer Atome angedeuteten Verhältnissen? — Betrachtung der Stickstoff-Sauerstoffreihe im Sinne dieser Frage. — Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

Die graphischen Symbole, in denen wir früher die Zusammensetzung unserer typischen Verbindungen wiederzugeben versuchten, haben durch die Auffassung der molecularen und atomistischen Structur der Elemente eine neue Bedeutung angenommen. In den Doppelquadraten, welche uns früher die diliteralen Productvolume der Verbindungen darstellten, erblicken wir jetzt ein Bild ihrer Molecule, während die Einzelquadrate, durch welche wir die monoliteralen Volumeinheiten bezeichneten, uns nunmehr die Atome der Elemente versinnlichen.

In dem folgenden Diagramm stehen die diliteralen Productvolume, oder wie wir jetzt sagen müssen, die Molecule unserer vier typischen Verbindungen den monoliteralen Volumeinheiten oder, im Sinne unserer jetzigen Anschauungen, den Atomen der Elemente gegenüber, welche in diesen Verbindungen enthalten sind, und die Anordnung ist in der Weise getroffen, dass die Atome des Chlors, des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Kohlenstoffs die zweite oder Mittelspalte der Tabelle einnehmen, während die mit diesen Elementen verbundenen Wasserstoffatome zur Rechten, die Molecule der Verbindungen zur Linken derselben gruppirt sind.

**Moleculare und atomistische Construction der vier typischen Wasserstoff-Verbindungen.**




Bei der Betrachtung dieses Digramms fällt es uns alsbald auf, dass die in der Mittelspalte verzeichneten Atome Chlor, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff sich mit einer sehr ungleichen Anzahl von Wasserstoffatomen, nämlich beziehungsweise mit einem Atom, mit zwei, drei und vier Atomen vereinigen, um die Molecule Chlorwasserstoffsäure, Wasser, Ammoniak und Grubengas zu erzeugen.

Wir sehen überdies, dass die in den äquivolumen Moleculen dieser Verbindungen mit dem Wasserstoff verbundenen

Elementaratome sehr ungleiche Gewichte, das Chloratom das Gewicht 35,5, das Sauerstoffatom das Gewicht 16, das Stickstoffatom das Gewicht 14, das Kohlenstoffatom das Gewicht 12, besitzen. Es ist ein eigenthümlicher Umstand, dass das schwerste der Atome in der Mittelspalte (Cl = 35,5) gerade dasjenige ist, welches sich mit der geringsten Anzahl von Wasserstoffatomen, mit 1 Atom nämlich vereinigt, während die anderen drei (O = 16, N = 14, C = 12) in dem Maasse, wie sie leichter werden, mit einer grösseren Anzahl, nämlich mit zwei, drei und vier Wasserstoffatomen in Verbindung treten.

Mit anderen Worten, es bedarf der ganzen Bindekraft des Chloratoms (35,5), um 1 Atom Wasserstoff zu fixiren, während die Kraft des Sauerstoffatoms (16) genügt, um 2 Atome anzuziehen, während endlich die Atomkräfte des Stickstoffs und des Kohlenstoffs (14 und 12) für die Fixirung beziehungsweise von 3 oder 4 Wasserstoffatomen ausreichen.

Unser Diagramm zeigt uns also die vier Elemente in der Mittelspalte in zwei ganz verschiedenen chemischen Beziehungen; wir erfahren nämlich erstens die Gewichtsmengen derselben, welche sich an der Bildung des Moleculs einer Wasserstoffverbindung betheiligen, und zweitens die Anzahl der Wasserstoffatome, welche diese Gewichtsmengen zu binden vermögen, und wir kennen mithin auch die Gewichtsmengen, welche zur Bindung eines Atoms Wasserstoff erforderlich sind. Es führt uns diese Betrachtung zur Unterscheidung von zwei Reihen von Minimalgewichten, welche wir als die moleculbildenden und atombindenden Minimalgewichte der Elemente bezeichnen könnten.

Die Ungleichheit der atombindenden Kräfte des Chlors, des Sauerstoffs, des Stickstoffs und des Kohlenstoffs hat sich uns recht anschaulich in der verschiedenen Anzahl der Wasserstoffatome dargestellt, welche die Atome dieser Elemente zu fesseln im Stande sind. Der Wasserstoff, den wir bereits an die Spitze unserer Volumgewichte gestellt haben, der uns die nöthigen Einheiten für die Atomgewichte sowohl, als auch für die Moleculargewichte geliefert hat, dient uns schliesslich auch

noch als Maass der Verbindungsfähigkeit der Atome. In der folgenden Tabelle sind die moleculbildenden und atombindenden Minimalgewichte der bisher mit Vorliebe betrachteten Elemente gegeben.

| Elemente | | Minimalgewicht | | Verhältniss der in Spalte 3 und Spalte 4 verzeichneten Werthe. |
|---|---|---|---|---|
| Name. | Symbol. | Moleculbildendes. | Atombindendes. | |
| 1. | 2. | 3. | 4. | 5. |
| Wasserstoff . . . | H | 1 | 1 | $\frac{1}{1} = 1$ |
| Chlor . . . . . | Cl | 35,5 | 35,5 | $\frac{35,5}{35,5} = 1$ |
| Sauerstoff . . . . | O | 16 | 8 | $\frac{16}{8} = 2$ |
| Stickstoff . . . . | N | 14 | 4,66 | $\frac{14}{4,66} = 3$ |
| Kohlenstoff . . . | C | 12 | 3 | $\frac{12}{3} = 4$ |

Die dritte Spalte dieser Tabelle giebt die moleculbildenden Aequivalente der Elemente, d. h. die Gewichte, in denen sich die Elemente ersetzen, wenn sie an der Bildung eines Molecules sich betheiligen, die vierte Spalte die atombindenden Aequivalente der Elemente, d. h. die Gewichtsmengen, in denen sie sich ersetzen, wenn es sich darum handelt, 1 Atom unseres Normalelementes zu binden; in der fünften Spalte endlich finden sich die Verhältnisse der beiden Reihen von Werthen zu einander, deren Bedeutung aus der folgenden Betrachtung erhellt.

Fassen wir zunächst das letzte Element in unserer Tabelle, den Kohlenstoff, ins Auge, so finden wir, dass sein Atomgewicht, oder das kleinste Gewicht, welches sich an der Bildung eines Moleculs betheiligt, 12 ist, während die kleinste Gewichtsmenge, welche zur Bindung eines Normalatoms aus-

reicht, 3 beträgt. Wir erinnern uns in der That der bei der Untersuchung des Grubengases gesammelten Erfahrungen. Die in dem Productvolume der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Kohlenstoff, also in dem Grubengasmolecul vorhandene Kohlenstoffmenge war 12, und diese 12 Gew. Thle Kohlenstoff hatten in dem genannten Molecul nicht weniger als 4 Gew. Thle, d. h. also 4 Atome Wasserstoff fixirt; zur Fixirung von 1 Atom Wasserstoff sind mithin $\frac{12}{4} = 3$ Gew. Thle Kohlenstoff erforderlich.

Ganz ähnliche Betrachtungen gelten für den Stickstoff. Wir sehen, dass das moleculbildende Minimalgewicht gleich 14, das atombindende $\frac{14}{3} = 4{,}66$ ist.

Für den Sauerstoff sind die beiden Minimalgewichte 16 und $\frac{16}{2} = 8$, während für das Chlor, welches 1 Normalatom bindet, die beiden Werthe begreiflich zusammenfallen.

Die erste dieser beiden Reihen von Zahlenwerthen, die Reihe der moleculbildenden Minimalgewichte, ist diejenige, welche wir früher Atomgewichte der Elemente genannt haben, die zweite, die der atombindenden Minimalgewichte, wird in der Regel als die Reihe der Aequivalentgewichte der Elemente bezeichnet. Wir bequemen uns der letzten Ausdrucksweise, wollen aber nicht vergessen, dass diese Bezeichnung in gewissem Sinne auch von der andern Reihe beansprucht werden kann.

Wir würden auf nicht geringe Schwierigkeiten stossen, wollten wir die beiden Reihen von Werthen, durch zwei Reihen von Symbolen dargestellt, in Anwendung bringen. Zahllose Verwechselungen und unerfreuliche Verwirrungen könnten nicht ausbleiben. Beide Werthe lassen sich indessen leicht in einem einzigen Ausdruck zusammenfassen.

Zu dem Ende genügt es, den in der zweiten Spalte unserer Tabelle gegebenen Atomgewichten einen die atombindende Kraft ausdrückenden Coefficienten, mit andern Worten ein Zeichen beizufügen, welches andeutet, wieviel Normalatome das Atom eines Elementes zu fixiren im Stande ist. Hierzu eignen sich nun die in der fünften Spalte unserer Tabelle ge-

gebenen Quotienten. In diesen Werthen besitzen wir in der That die fraglichen Coefficienten, und wenn wir sie in römischen Ziffern geschrieben, wie Exponenten den Atomgewichten beifügen, so wissen wir alsbald die Anzahl der Normalatome, welche diese Gewichte zu binden vermögen.

Das Atomgewicht des Chlors (35,5) schreiben wir also $35{,}5^{I}$, das Atomgewicht des Sauerstoffs (16) schreiben wir $16^{II}$, das Atomgewicht des Stickstoffs (14) wird $14^{III}$ und das Atomgewicht (12) des Kohlenstoffs endlich wird zu $12^{IV}$, oder wir setzen, um noch grössere Kürze zu erzielen, den Coefficienten der atombindenden Kraft direct neben unsere die Atomgewichte darstellenden Zeichen und erhalten so in den Symbolen

$$Cl^{I},\ O^{II},\ N^{III},\ C^{IV}$$

einen Ausdruck für die Summe der Erfahrungen, welche das Studium der Verbindungsgesetze der Elemente uns geliefert hat.

Statt der römischen Ziffern wenden einige Chemiker die entsprechende Anzahl von rechts oben dem Symbole beigefügten Strichen an, und für niedrige Atombindekräfte ist diese Bezeichnungsweise nicht minder geeignet. Wenn sich aber der Werth des Coefficienten über drei erhebt, so sind die römischen Ziffern vorzuziehen, denn sie sind leichter sowohl zu lesen, als zu schreiben, wie die Striche. Der Gleichförmigkeit wegen wollen wir uns für alle Fälle der Ziffern bedienen.

Es fehlt ein kurzer, bezeichnender Name für die atombindende Kraft der Elemente; der unsichere und nichts weniger als schön klingende Ausdruck Atomigkeit ist offenbar nur in Ermangelung eines besseren zu einer gewissen Geltung gekommen; dieser Ausdrucksweise entsprechend sind die Elemente einatomig, zweiatomig, dreiatomig, vieratomig genannt worden, je nachdem ihre Atome 1, 2, 3 oder 4 Normalatome zu fixiren vermögen. Diese Bezeichnungen sind indessen nicht zu empfehlen, insofern sie leicht zu unerquicklichen Missverständnissen Veranlassung geben, da dieselben Worte, und offenbar mit viel grösserer Berechtigung, auch dazu dienen können, die atomistische Structur der Molecule auszudrücken

(vgl. S. 171 u. 176). Wir sind demnach darauf hingewiesen, eine andere Bezeichnungsweise zu suchen, und wollen zu dem Ende für das Wort „Atomigkeit" den auch bereits mehrfach vorgeschlagenen Ausdruck „Werthigkeit" setzen, welchen wir nicht ohne einiges Misstrauen in unsere klassischen Erinnerungen mit dem Worte Quantivalenz latinisiren.

Wir sprechen also von der Werthigkeit, der Quantivalenz, der Elemente, und unterscheiden einwerthige, zwei-, drei- und vierwerthige, univalente, bi-, tri- und quadrivalente Elemente, je nachdem ihre Atome ein, zwei, drei oder vier Normalatome binden. Was die moleculbildenden Werthe anlangt, so werden wir dieselben ohne Unterschied, bald als Atomgewichte, bald als Verbindungsgewichte bezeichnen. Diese Ausdrücke, die uns übrigens bereits aus dem Vorhergehenden geläufig sind, stimmen, wie wir uns hier nochmals erinnern wollen, für die flüchtigen Elemente, wenige Ausnahmen abgerechnet, mit den Gasvolumgewichten überein.

Welche Bezeichnungen wir aber auch wählen mögen, die beiden Reihen chemischer Werthe bleiben scharf von einander geschieden. In der That drückt die ungleiche atombindende Kraft einem jeden der vier betrachteten Elemente ganz besondere Charaktere auf, welche sich, wie man dies im Voraus erwarten durfte, in ebenso vielen Gruppen von Elementen wiederfinden, so dass wir in der ungleichen Werthigkeit der Elementaratome den Keim zu einer in der Erfahrung begründeten Classification der einfachen Körper erblicken.

Dem einwerthigen Chlor ($Cl^{I}$) stellen sich Brom und Jod zur Seite, deren einwerthige Atome wir mit $Br^{I}$ und $I^{I}$ bezeichnen. In ähnlicher Weise entsprechen dem zweiwerthigen Sauerstoffatome ($O^{II}$) die zweiwerthigen Atome des Schwefels $S^{II}$ und Selens $Se^{II}$. Zu dem dreiwerthigen Stickstoffatome ($N^{III}$) gesellen sich die dreiwerthigen Atome des Phosphors $P^{III}$ und Arsens $As^{III}$. Das vierwerthige Kohlenstoffatom ($C^{IV}$) endlich steht an der Spitze einer Gruppe, der sich die vierwerthigen Atome des Siliciums ($Si^{IV}$) und Titans ($Ti^{IV}$) einreihen.

In der folgenden Tabelle, welche diese vier Gruppen gleich-

werthiger Elemente enthält, finden wir neben den uns bereits bekannten Atom- und Moleculargewichten auch noch die Werthigkeit der Atome verzeichnet.

Tabelle der Atom- und Moleculargewichte verschiedener Elemente, mit ihren Werthigkeits-Coefficienten.

| Namen der Elemente. | Atome. | | Molecule. | |
|---|---|---|---|---|
| | Symbole. | Gewichte. | Symbole. | Gewichte. |
| Wasserstoff . . | $H$ | 1 | $HH$ | 2 |
| Chlor . . . . . | $Cl^{I}$ | 35,5 | $Cl^{I}Cl^{I}$ | 71 |
| Brom . . . . . | $Br^{I}$ | 80 | $Br^{I}Br^{I}$ | 160 |
| Jod . . . . . | $I^{I}$ | 127 | $I^{I}I^{I}$ | 254 |
| Sauerstoff . . . | $O^{II}$ | 16 | $O^{II}O^{II}$ | 32 |
| Schwefel . . . | $S^{II}$ | 32 | $S^{II}S^{II}$ | 64 |
| Selen . . . . . | $Se^{II}$ | 79 | $Se^{II}Se^{II}$ | 158 |
| Stickstoff . . . | $N^{III}$ | 14 | $N^{III}N^{III}$ | 28 |
| Phosphor . . . | $P^{III}$ | 31 | $P^{III}P^{III}P^{III}P^{III}$ | 124 |
| Arsen . . . . . | $As^{III}$ | 75 | $As^{III}As^{III}As^{III}As^{III}$ | 300 |
| Kohlenstoff . . | $C^{IV}$ | 12 | $C^{IV}C^{IV}$ ? | 24 ? |
| Silicium . . . . | $Si^{IV}$ | 28,5 | $Si^{IV}Si^{IV}$ ? | 57 ? |
| Titan . . . . . | $Ti^{IV}$ | 50 | $Ti^{IV}Ti^{IV}$ ? | 100 ? |

Die Ausdrücke ein-, zwei-, drei-, vierwerthig sind begreiflich durch die Natur des Elementes bedingt, welches wir als Maass der atombindenden Kraft gewählt haben. Hätte man statt des Wasserstoffs den Sauerstoff als Werthigkeitsmaass genommen, so würde das Wasserstoffatom, dem nur die halbe atombindende Kraft des Sauerstoffs beiwohnt, halbwerthig, semivalent, geworden sein, das Stickstoffatom von anderthalbfacher Atombindekraft wäre anderthalbwerthig, ses-

quivalent, das Kohlenstoffatom endlich, mit der doppelten Kraft begabt, wäre zweiwerthig oder bivalent geworden. Obwohl nun auch mit diesem doppelten Maasse gemessen, die relative Werthigkeit der Atome nicht weniger bestimmt zu Tage getreten wäre, so würden doch von den vier Ausdrücken zwei in Bruchform erschienen sein, ein Umstand, der die leichte Vergleichbarkeit der Bezeichnungen wesentlich beeinträchtigt hätte. Wäre die Wahl auf ein drei- oder gar vierwerthiges Element, z. B. auf den Stickstoff oder Kohlenstoff gefallen, so würde die Zahl der bruchförmigen Ausdrücke noch grösser geworden sein und die Uebersichtlichkeit hätte noch mehr gelitten. Es war also schon aus diesem Grunde die Wahl des Wasserstoffatoms als Werthigkeitsmaass geboten, selbst wenn wir nicht durch den eigenthümlichen Normalcharakter dieses Elementes auf dieselbe hingeführt worden wären und sich die Erkenntniss der verschiedenen Werthigkeit der Elementaratome überhaupt nicht aus dem Studium der Wasserstoffverbindungen entwickelt hätte.

Die Ausdrücke Werthigkeit, ein-, zwei-, drei- und vierwerthig, welche uns die Atombindekraft der Elemente und die verschiedenen Grade, in denen sich diese Kraft bei den einzelnen Elementen äussert, bezeichnen, entstammen einer Betrachtung, welche die Leistungsfähigkeit der Atome für die Verrichtung einer gewissen Arbeit mit einander vergleicht. Die zu verrichtende Arbeit ist in den eingehend besprochenen Beispielen die Ueberführung des Wasserstoffs in Verbindungen. Wenn wir finden, dass, während uns 1 Atom Chlor dieses Geschäft bei 1 Atom Wasserstoff besorgt, die Atome des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs beziehungsweise 2, 3 und 4 Atome Wasserstoff in Verbindungen verwandeln, so sagen wir, die genannten drei Atome haben die zweifache, dreifache und vierfache Leistungsfähigkeit des Chloratoms, sie haben für diese Arbeitsverrichtung den zweifachen, drei- und vierfachen Werth, eine Anschauung, welche in den oft citirten Formeln

$$H\overset{I}{Cl}, \quad H_2\overset{II}{O}, \quad H_3\overset{III}{N}, \text{ und } H_4\overset{IV}{C}$$

einen klaren Ausdruck findet. Hier ist die verschiedene Leistungsfähigkeit unserer vier typischen Elementaratome durch die wachsende Zahl der Wasserstoff-Atome gemessen, welche durch die Elementaratome in Verbindungen verwandelt werden.

Nicht weniger deutlich tritt uns diese ungleiche Leistungsfähigkeit verschiedener Atome entgegen, wenn wir ihre Verbindungen mit irgend einem anderen Elemente durch ein drittes Element zerlegen. Die Ungleichwerthigkeit wird alsdann gemessen durch die ungleiche Anzahl der erforderlichen Atome des zersetzenden Elementes.

Erinnern wir uns an die Zerlegung des Wassers, des Ammoniaks, des Grubengases durch das Chlor, aus denen wir unter Verwandlung des den drei Verbindungen gemeinschaftlichen Wasserstoffs in Chlorwasserstoffsäure, den Sauerstoff, den Stickstoff, den Kohlenstoff austreten sahen. In ganz ähnlicher Weise hätten wir die Jodwasserstoffsäure, die uns ja auch bereits flüchtig durch die Hände gegangen ist, durch Chlor zerlegen können, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Freiwerden von Jod. Versinnlichen wir uns diese vier Zersetzungen nochmals in Gleichungen, welche wir für den besonderen Zweck unserer Betrachtung im atomistischen Style schreiben.

Einwirkung des Chlors auf

Jodwasserstoffsäure . $HI^{I} + Cl^{I} = HCl^{I} + I^{I}$,

Wasser . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\rbrace O^{II} + \begin{matrix}Cl^{I}\\Cl^{I}\end{matrix} = \begin{matrix}HCl^{I}\\HCl^{I}\end{matrix} + O^{II}$,

Ammoniak . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\rbrace N^{III} + \begin{matrix}Cl^{I}\\Cl^{I}\\Cl^{I}\end{matrix} = \begin{matrix}HCl^{I}\\HCl^{I}\\HCl^{I}\end{matrix} + N^{III}$,

Grubengas . . . . . $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\end{matrix}\right\rbrace C^{IV} + \begin{matrix}Cl^{I}\\Cl^{I}\\Cl^{I}\\Cl^{I}\end{matrix} = \begin{matrix}HCl^{I}\\HCl^{I}\\HCl^{I}\\HCl^{I}\end{matrix} + C^{IV}$.

Um das einwerthige Jodatom aus seiner Verbindung zu lösen, bedürfen wir ein einwerthiges Chloratom; die Zweiwerthigkeit des Sauerstoffatoms, die Drei- und Vierwerthigkeit des Stickstoff- und Kohlenstoffatoms wird durch die Anzahl der Chloratome — zwei, drei, vier — gemessen, welche zu ihrer Ausscheidung erforderlich sind.

Oder wir könnten die Anzahl der Atome desselben Elementes vergleichen, welche durch die Einwirkung verschiedener anderer Elemente aus ihren Verbindungen ausgetrieben werden können. Die Jodwasserstoffsäure wird nicht nur durch das Chlor, sondern auch durch den Sauerstoff unter Ausscheidung von Jod zerlegt.

Zerlegung der Jodwasserstoffsäure durch

Chlor . . . $HI^{I} + Cl^{I} = HCl^{I} + I^{I}$,

Sauerstoff . $\begin{matrix} HI^{I} \\ HI^{I} \end{matrix} + O^{II} = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^{II} + \begin{matrix} I^{I} \\ I^{I} \end{matrix}$.

Hier wieder, wie früher, sehen wir das einwerthige Chloratom 1 einwerthiges Atom Jod, das zweiwerthige Sauerstoffatom 2 einwerthige Jodatome austreiben. Das Sauerstoffatom verrichtet wieder die doppelte Arbeit des Chloratoms.

Die betrachteten Zersetzungen zeigen uns die Werthigkeit der Atome noch in einer anderen Form. Bei der Ausscheidung des Jods aus der Jodwasserstoffsäure durch Chlor und Sauerstoff ist der Wasserstoff beziehungsweise in Chlorwasserstoffsäure und Wasser übergeführt worden. Man drückt dieses nicht selten in der Weise aus, dass man sagt: Bei der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure ist 1 At. Chlor an die Stelle von 1 At. Jod und 1 At. Sauerstoff an die Stelle von 2 At. Jod getreten; oder man sagt auch wohl: das Jodatom ist durch 1 Chloratom, 2 Jodatome sind durch 1 Sauerstoffatom ersetzt worden. In ähnlicher Weise lässt sich die Zerlegung des Wassers, des Ammoniaks, des Grubengases durch Chlor auf ein Eintreten von 2, 3 oder 4 Chloratomen an die Stelle eines zweiwerthigen Sauerstoffatomes, eines dreiwerthigen

Stickstoffatomes, eines vierwerthigen Kohlenstoffatomes zurückführen, d. h. also auf den Ersatz dieser mehrwerthigen Elementaratome durch die erforderliche Anzahl einwerthiger Chloratome. Endlich könnte man im Sinne unserer molecularen Auffassung der Materie annehmen, die Bildung von Verbindungen aus ihren Elementen beruhe auf dem Ersatz eines Theils der Atome eines Elementarmolecules durch Atome eines anderen Elementarmolecules. Hiernach bestände der Uebergang des Wasserstoffs in Chlorwasserstoffsäure, Wasser, Ammoniak und Grubengas in einem einfachen Austausch der Atome von Chlor-, Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffmoleculen gegen die Atome einer geeigneten Anzahl von Wasserstoffmoleculen. In diesem Sinne sagt man wohl, die Chlorwasserstoffsäure ist entstanden durch den Ersatz von 1 At. Wasserstoff in 1 Mol. Wasserstoff durch 1 At. Chlor, das Wasser durch den Ersatz von 2 At. Wasserstoff in 2 Wasserstoffmoleculen durch 1 At. Sauerstoff, und in ähnlicher Weise das Ammoniak und Grubengas, durch Ersatz von 3 und 4 At. Wasserstoff in 3 und 4 Mol. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff und 1 At. Kohlenstoff.

Diese Ausdrucksweise, in der sich die Erkenntniss der Verschiedenwerthigkeit der Elementaratome nicht weniger scharf ausspricht, hat ihre vollkommene Berechtigung; es ist jedoch von Wichtigkeit, dass man bei den ihr zu Grunde liegenden Betrachtungen sich gewöhnt, Ersatz dem Atomwerthe nach von Ersatz dem Volum nach auf das Strengste zu sondern. Wenn wir uns das Grubengas in der Weise entstanden denken, dass in 4 Wasserstoffmoleculen 1 At. Kohlenstoff an die Stelle von 4 Wasserstoffatomen getreten sei, so dürfen wir uns nicht etwa der Vorstellung hingeben, zu welcher diese Ausdrucksweise verleiten könnte, als habe hier ein Ersatz auch dem Raume nach stattgefunden, als sei der vorher von 4 Wasserstoffatomen erfüllt gewesene Raum nunmehr von Kohlenstoff erfüllt, in anderen Worten, als habe sich mit dem Eintritt von 1 At. Kohlenstoff an die Stelle von 4 At. Wasserstoff das Volum der 4 Wasserstoffmolecule nicht geändert.

Sind ja doch nach unserer Auffassung der Constitution der Materie die Molecule der einfachen Körper von derselben Grösse wie die Molecule der Verbindungen, und es muss daher das Volum von 4 Wasserstoffmoleculen bei ihrem Uebergang in 1 Mol. Grubengas durch den Eintritt von 1 At. Kohlenstoff an die Stelle von 4 At. Wasserstoff sich nothwendig auf ein Viertheil zusammenziehen. Aehnliche nur geringere Volumveränderungen erfolgen, wenn 1 dreiwerthiges Atom an die Stelle von 3 einwerthigen, oder 1 zweiwerthiges an die Stelle von zwei einwerthigen Atomen tritt. Nur wenn gleichwerthige Atome einander vertreten, so findet neben dem Ersatz dem Atomwerthe nach auch Ersatz dem Volume nach statt.

Wir wollen hier beispielsweise die merkwürdigen Volumveränderungen, welche der Wasserstoff bei seiner Verwandlung in Verbindungen durch den Eintritt von Elementaratomen von verschiedener Werthigkeit erleidet, noch etwas eingehender betrachten.

Das folgende Diagramm zeigt uns in der ersten Spalte ein gewisses Volum Wasserstoff (12 Molecule), welches nach einander durch Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor in Grubengas, Ammoniak, Wasser und Chlorwasserstoffsäure übergeführt werden soll. In der zweiten Spalte finden wir das für die Verwandlung des Wasserstoffs in Grubengas erforderliche hypothetische Volum des Kohlenstoffgases (3 Molecule) mit dem Volum des gebildeten Grubengases (6 Molecule); in der dritten Spalte in ähnlicher Weise die Volume des zur Ammoniakbildung nöthigen Stickstoffs (4 Molecule) und des erzeugten Ammoniaks (8 Molecule); in der vierten Spalte das Sauerstoffvolum (6 Molecule) und das Volum des erzeugten Wassergases (12 Molecule), in der fünften endlich das Chlorvolum (12 Molecule) mit dem Volum des durch das Chlor gebildeten Chlorwasserstoffsäuregases (24 Molecule).

Volumveränderungen des Wasserstoffs bei

| Wasserstoff. | Kohlenstoff. | Grubengas. | Stickstoff. | Ammoniak. |
|---|---|---|---|---|
| HH | CC | $H_4C$ | NN | $H_3N$ |
| HH | CC | $H_4C$ | NN | $H_3N$ |
| HH | CC | $H_4C$ | NN | $H_3N$ |
| HH | | $H_4C$ | NN | $H_3N$ |
| HH | | $H_4C$ | | $H_3N$ |
| HH | | $H_4C$ | | $H_3N$ |
| HH | | | | $H_3N$ |
| HH | | | | $H_3N$ |
| HH | | | | |
| HH | | | | |
| HH | | | | |
| HH | | | | |

Uebergang in Verbindungen.

| Sauerstoff. | Wasser. | Chlor. | Chlorwasserstoffsäure. | |
|---|---|---|---|---|
| O O | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| O O | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| O O | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| O O | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| O O | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| O O | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |
| | $H_2O$ | Cl Cl | H Cl | H Cl |

Ein Blick auf das Diagramm zeigt uns, dass die 24 Liter Wasserstoff, welche der Gegenstand unserer Betrachtung sind, bei dem Uebergang in Grubengas durch Aufnahme von 6 Litern Kohlenstoffgas (?) auf 12 Liter zusammenschrumpfen, dass sie auch bei der Verwandlung in Ammoniak, wobei 8 Liter Stickstoff verbraucht werden, noch immer eine beträchtliche, obwohl geringere Volumverminderung, nämlich auf 16 Liter, erleiden, dass sich bei der Ueberführung in Wassergas (24 Liter), unter Aneignung von 12 Litern Sauerstoff, das Volum nicht ändert, während sich endlich unter dem Einflusse von 24 Litern Chlor die ursprünglichen 24 Liter Wasserstoff auf 48 Liter Chlorwasserstoffsäure ausdehnen.

Wäre es gestattet, aus den Volumveränderungen, welche der Wasserstoff bei seiner Verwandlung in eine Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Chlorverbindung erleidet, einen allgemeinen Schluss zu ziehen, so ergäben sich folgende einfache Volumbeziehungen:

1 Vol. eines einwerthigen Elementes verbindet sich mit

1 Vol. eines einwerthigen Elementes u. liefert 2 Vol. Verbindung,
$\frac{1}{2}$ „ „ zweiwerthigen „ „ 1 Vol. Verbindung,
$\frac{1}{3}$ „ „ dreiwerthigen „ „ $\frac{2}{3}$ Vol. Verbindung,
$\frac{1}{4}$ „ „ vierwerthigen „ „ $\frac{1}{2}$ Vol. Verbindung.

Es ist also das Volum der gebildeten Verbindung gleich dem doppelten Volum des mit dem Wasserstoff zusammentretenden Elementes.

Oder wenn man das Volum der gebildeten Verbindung auf das Gesammtvolum der Bestandtheile beziehen will, so ist das Verhältniss bei der Vereinigung eines einwerthigen Elementes mit

Einwerthigen Elementen 1,
Zweiwerthigen „ $^2/_3$,
Dreiwerthigen „ $^1/_2$,
Vierwerthigen „ $^2/_5$.

Die Betrachtungen über die ungleiche Werthigkeit der

Elementaratome entsprangen, wie wir uns erinnern, aus der Vergleichung der verschiedenen, die Elemente charakterisirenden Atombindekräfte, und es waren zumal die vielgenannten Wasserstoffverbindungen, welche uns die ersten Anhaltepunkte lieferten. Es wirft sich nun die Frage auf, ob diese atombindenden Kräfte, mit denen wir die einzelnen Elemente begabt fanden, unter allen Umständen bei der Bildung von Verbindungen zur vollen Geltung kommen. Mit anderen Worten: Muss sich ein zweiwerthiges Atom stets mit zwei einwerthigen, also mit der grössten Anzahl von Atomen verbinden, welche es seiner Werthigkeit nach aufnehmen kann; ein dreiwerthiges Atom muss es stets 3, ein vierwerthiges Atom muss es unter allen Umständen 4 Atome eines einwerthigen Elementes aufnehmen? Oder lassen sich Verbindungen denken, in denen diese mehrwerthigen Atome eine geringere Anzahl von Atomen fixiren, als ihrer Werthigkeit entspricht? Wir wollen wiederum aus dem uns wohlbekannten Gebiete nicht heraustreten und fragen daher: Kann sich das Sauerstoffatom mit weniger als 2 Atomen Wasserstoff, der Stickstoff und Kohlenstoff mit weniger als 3 und 4 Atomen Wasserstoff verbinden? In andern Worten: Sind neben den Verbindungen

$$H_2O,\quad H_3N \text{ und } H_4C$$

auch noch Verbindungen von der Zusammensetzung

$$HO,\quad H_2N \text{ und } H_3C$$
$$HN,\qquad H_2C$$
$$HC$$

möglich? Diese Verbindungen sind bis jetzt nicht aufgefunden worden, es liegt aber kein Grund vor, weshalb wir die Möglichkeit ihres Bestehens in Abrede stellen sollten. Wenn sich die Elemente einzig und allein in den Verhältnissen mit einander verbänden, welche der Werthigkeit ihrer Atome entsprechen, so liesse sich zwischen je zwei Elementen immer nur eine einzige Verbindung denken. Wir brauchen aber in unserer Erfahrung nicht weit zurückzugehen, um auf Elemente zu stossen, welche sich in einer ganzen Reihe von Verhält-

nissen mit einander verbinden. Der Stickstoff bildet, wie wir gesehen haben (vergl. S. 128), mit dem Sauerstoff nicht weniger als fünf verschiedene Verbindungen. Ein Blick auf die Formeln dieser Verbindungen, deren Symbole wir nunmehr mit den zugehörigen Werthigkeitscoefficienten behaften

$$N_2^{III}O^{II},\quad N^{III}O^{II},\quad N_2^{III}O_3^{II},\quad N^{III}O_2^{II},\quad N_2^{III}O_5^{II},$$

zeigt uns, dass unter den fünfen nur eine einzige ist, welche den Werthigkeiten der zusammentretenden Elementaratome entspricht. Es ist dies die mittlere, welche wir als salpetrige Säure kennen gelernt haben, und in der 2 Atome Stickstoff, mit einer Atombindekraft von $2 \times III = VI$ begabt, vereinigt sind mit 3 Atomen Sauerstoff, denen ebenfalls eine Atombindekraft $3 \times II = VI$ inne wohnt. Auf beiden Seiten dieser Verbindung, in welcher sich die Atombindekräfte der Stickstoffatome und die Atombindekräfte der Sauerstoffatome gegenseitig ausgeglichen, oder wie man es auch nennt, *gesättigt* haben, stehen zwei Verbindungen, in denen eine solche Ausgleichung, eine solche *Sättigung* nicht eingetreten ist. In der sauerstoffärmsten Verbindung, dem Stickstoffoxidul, steht die Atombindekraft der Stickstoffatome $2 \times III = VI$ der Atombindekraft des Sauerstoffs (II) entgegen, in dem Stickstoffoxid überwiegt die Atombindekraft des Stickstoffatoms (III) die des Sauerstoffatoms (II) in dem Verhältniss von 3 : 2. In ähnlicher Weise ist in der auf der andern Seite liegenden Untersalpetersäure die Atombindekraft der Sauerstoffatome $2 \times II = IV$, der Atombindekraft des Stickstoffatoms (III) gegenüber, während endlich in der Salpetersäure die Sauerstoffatome mit einer Bindekraft von $5 \times II = X$, den Stickstoffatomen mit einer Bindekraft von $2 \times III = VI$ entgegenstehen. Man unterscheidet Verbindungen, in denen sich die Bindekräfte der Atome ausgeglichen haben, als *gesättigte*, im Gegensatz zu denen, in welchen eine solche Ausgleichung nicht Statt gefunden hat und die man daher als *ungesättigte* bezeichnet. Die salpetrige Säure ist in diesem Sinne die einzige gesättigte Verbindung des Stickstoffs mit dem Sauerstoff; Stickstoff-

oxidul und Stickstoffoxid auf der einen, Untersalpetersäure und Salpetersäure auf der andern Seite, sind ungesättigte Verbindungen.

Bei der Betrachtung einer Reihe von Verbindungen, welche zwei Elemente mit einander bilden, von denen begreiflich nur eine einzige in dem angedeuteten Sinne eine gesättigte sein kann, erwarten wir mit Recht, dass sich die gesättigte Verbindung mit Vorliebe bilden und dass sie, einmal gebildet, die grösste Stabilität zeigen werde, wir erwarten ferner in den ungesättigten Verbindungen das Bestreben zu finden, in die gesättigte Verbindung überzugehen. Um nochmals zu unserem Beispiel, den Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff, zurückzukehren, so zeigt es sich in der That, dass die beiden Elemente mit einer gewissen Vorliebe zu salpetriger Säure zusammentreten. Lässt man den Funkenstrom der Inductionsmaschine eine Zeit lang durch einen mit Luft (Stickstoff und Sauerstoff) gefüllten Ballon schlagen, so erfüllt sich derselbe in kürzester Frist mit rothen Dämpfen, welche nichts anderes als salpetrige Säure sind. Was die Stabilität der salpetrigen Säure anlangt, so lässt sich nicht verkennen, dass sie in dieser Beziehung der von ihr gehegten Erwartung kaum entspricht, dagegen haben wir in früheren Versuchen bereits einige der auf beiden Seiten der salpetrigen Säure liegenden ungesättigten Verbindungen wirklich in salpetrige Säure übergehen sehen. Wir erinnern uns, mit welcher Begier das Stickstoffoxidgas (mit einem Ueberschuss atombindender Kraft von III — II = I auf Seiten des Stickstoffs) den Sauerstoff der Luft aufnahm und sich in salpetrige Säure verwandelte (vergl. S. 124), und wie die Salpetersäure mit einem Ueberschuss atombindender Kraft von X — VI = IV auf Seiten des Sauerstoffs schon unter dem Einflusse der Wärme dieses Ueberschusses von Sauerstoff sich entledigte und denselben namentlich mit Leichtigkeit an gewisse Metalle, z. B. Silber, abgab. Innerhalb gewisser Grenzen also beobachtet man in der That das Verhalten, welches die Erkenntniss der den Atomen innewohnenden Bindekräfte im Voraus als das wahrscheinliche be-

zeichnet. Es sind uns jedoch auch manche Erscheinungen bekannt geworden, welche sich auf den ersten Blick wenigstens dieser Betrachtungsweise nicht anzuschmiegen scheinen. Wenn wir die grosse Anziehung, welche das Stickstoffoxid für den Sauerstoff zeigt, dem Umstande zuschreiben, dass sich in diesem Körper ein Ueberschuss an Bindekraft von III — II = I auf Seiten des Stickstoffatomes findet, so müsste diese Anziehung noch viel stärker in dem Stickstoffoxidul hervortreten, dessen Stickstoffatomen ein noch viel beträchtlicherer Ueberschuss von Bindekraft, nämlich 2 × III — II = IV, beiwohnt. An dem Stickstoffoxidul beobachten wir aber nicht die geringste Neigung, durch Aufnahme von Sauerstoff in salpetrige Säure überzugehen. Es kommen hier also weitere Bedingungen in Betracht, denen wir bis jetzt nicht Rechnung tragen konnten.

Es liegt nicht in unserer Absicht, diesen Gegenstand hier weiter zu verfolgen. Steht uns doch im Augenblick kaum eine hinreichende Anzahl von Thatsachen zur Verfügung, an die sich eingehende Erörterungen dieser anziehenden Frage mit Sicherheit anlehnen könnten. Diese weiteren Thatsachen werden sich uns erst bieten, wenn wir aus dem engen Kreise der Erfahrung, den wir bis jetzt absichtlich nicht überschritten haben, herausgetreten sein werden, und es muss uns daher hier genügen in allgemeinen Zügen auf dieses neue, eben erst angebaute Gebiet der Forschung hingewiesen zu haben, auf welchem sich gleichwohl die moderne Chemie bereits mit Vorliebe bewegt.

# XI.

Werden die an 13 Elementen erkannten Verbindungsgesetze auch an den übrigen 50 Elementen wahrgenommen? — Methode, die Atomgewichte von Elementen zu bestimmen, welche feuerbeständig sind und keine Wasserstoffverbindungen bilden. — Anwendungen flüchtiger Chlorverbindungen für diesen Zweck. — Betrachtung der Chlorverbindungen des Sauerstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs, des Jods, Schwefels, Phosphors und Siliciums. — Anwendung flüchtiger Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen für die Atomgewichtsbestimmung. — Aussicht für die Bestätigung der durch einfache Gewichtsanalyse ermittelten Atomgewichte des Natriums und Kaliums. — Ermittelung der Atomgewichte des Quecksilbers, Wismuths und Zinns aus der Gewichtsanalyse und der Gasvolumgewichtsbestimmung ihrer Chloride. — Gasvolumgewicht und Moleculargewicht des Quecksilbers. — Uebereinstimmung von Atom- und Moleculargewicht beim Quecksilber; ebenso beim Cadmium. — Vergleichung der atomistischen Structur der Molecule des Wasserstoffs, Chlors, Phosphors, Arsens, Quecksilbers und Cadmiums. — Einatomige, zweiatomige und vieratomige Molecule. — Unsicherheit der Atomgewichtsbestimmung auf chemischem Wege. — Physikalische Hülfsmittel der Atomgewichtsbestimmung. — Ermittelung der specifischen Wärme. — Krystallographische Betrachtungen. — Isomorphismus. — Tabelle der Atomgewichte der Elemente. — Tabelle der Atom-, Volum- und Moleculargewichte der im gasförmigen Zustande erforschten Elemente.

Die Vorstellungen, welche wir uns von der Natur der Elemente gebildet haben, von den Verhältnissen, in denen sie sich dem Volum und Gewicht nach mit einander verbinden, von den Kräften — moleculbildenden und atombindenden — welche ihnen inne wohnen, sind aus dem Studium einer ganz beschränkten Anzahl typischer Körper und ihrer näch-

sten Artverwandten hervorgegangen. An der Spitze unserer Betrachtungen stand der Wasserstoff als Normalelement, alle Einheiten der Vergleichung liefernd; an den Wasserstoff reihten sich die Elemente Chlor, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff, ein jedes mit einem kleinen Gefolge von Angehörigen, im Ganzen nicht mehr als dreizehn Körper. An ihnen entwickelten sich alle unsere Anschauungen, an ihnen bildeten wir jene einfache Zeichensprache aus, welche, gleichen Schrittes mit dem wachsenden Bedürfnisse sich entfaltend, unsere Forschung einerseits mächtigen Vorschub leistete, und uns andererseits erlaubte die Ergebnisse derselben in knappen, aber deutlichen Umrissen zu verzeichnen.

Wir müssen jetzt aus diesem beschränkten Kreise der Beobachtung heraustreten und ermitteln, wie weit unsere Methode der Untersuchung, unser Classificationsprincip, unser symbolisches Notationssystem, welche wir bisher nur an dreizehn Elementen erprobten, sich mit demselben Erfolge bei der Erforschung, Classification und Notirung der übrigen Elemente bewähren, welche unseren Planeten zusammensetzen.

Für diejenigen der typischen Elemente oder ihrer Stammverwandten, welche permanente Gase sind oder leicht verflüchtigt werden können, lässt sich das Volumgewicht, oder, wie man es in letzterem Falle auch nennt, die Dampfdichte ohne Schwierigkeit bestimmen, indem man das Gewicht eines Volums des betreffenden Gases oder Dampfes mit dem eines gleichen Volums Wasserstoff unter denselben Bedingungen der Temperatur und des Druckes mit einander vergleicht. Diese Gasvolumgewichte, fanden wir, fielen in der Regel mit den moleculbildenden Minimalgewichten der Elemente, oder wie wir es auch nannten, mit den Atom- oder Verbindungsgewichten zusammen.

Allein Angesichts des ausnahmsweisen Verhaltens des Phosphors und Arsens, deren Atomgewichte sich nur halb so hoch herausstellten, als ihre Gasvolumgewichte, durften wir die Volumgewichte eines flüchtigen Körpers nicht länger mehr

als ein Maass seines Verbindungsgewichtes betrachten, obwohl die Einfachheit des Verhältnisses (1 : 2) zwischen den Atom- und Volumgewichten des Phosphors und Arsens uns immer noch die Aussicht offen hielt, durch die Bestimmung des Volumgewichtes eines flüchtigen Körpers, wenn auch nicht sein Atomgewicht selbst, doch einen mit demselben in nächster Beziehung stehenden Werth zu finden, dessen Betrachtung unter Mitberücksichtigung anderer Andeutungen gleichwohl zum Ziele zu führen versprach.

Um die Atomgewichte des Phosphors und des Arsens zu ermitteln, waren wir genöthigt, die Gewichtsmenge eines jeden dieser beiden Elemente zu bestimmen, welche in dem normalen Productvolum (2 Liter) ihrer Wasserstoffverbindungen enthalten ist.

Bei der Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs bedienten wir uns derselben Methode, da die Feuerbeständigkeit dieses Elementes jeden Versuch, das Gasvolumgewicht zu ermitteln, ausschloss. Wir wogen die Gewichtsmenge Kohlenstoff, welche in dem normalen Productvolum (2 Liter) seiner Wasserstoffverbindung enthalten ist. Die in 2 Vol. Grubengas vorhandene Gewichtsmenge nahmen wir als das moleculbildende Minimalgewicht, als das Verbindungs- oder Atomgewicht des Kohlenstoffs.

Diese Methode wäre offenbar für alle nicht flüchtigen Elemente anwendbar, vorausgesetzt, dass sie Wasserstoffverbindungen bildeten.

Allein die Mehrzahl der Elemente ist nicht nur entweder feuerbeständig wie der Kohlenstoff, oder nur bei Temperaturen flüchtig, welche jede Hoffnung ihre Gasvolumgewichte zu bestimmen, ausschliessen, sondern hat auch bis jetzt allen Versuchen, sie mit dem Wasserstoff zu vereinigen, Trotz geboten.

Die Aufgabe, welche wir zu lösen haben, ist also: — Wie ermitteln wir die Verbindungs- oder Atomgewichte der Elemente, deren Volumgewichte ihrer Feuerbeständigkeit oder Schwerflüchtigkeit halber wir nicht bestimmen können, und welche wir auch nicht in Wasserstoffverbindungen fassen können?

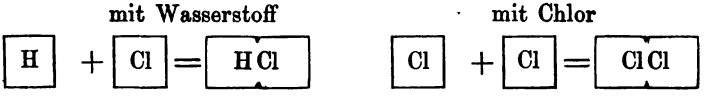
Indem wir diese Aufgabe zu lösen suchen, wirft sich uns vor Allem die Frage auf, sind wir bei der Bestimmung der Atomgewichte feuerbeständiger und schwer flüchtiger Körper an die Untersuchung ihrer Wasserstoffverbindungen gebunden? Mit den Erfahrungen, welche uns bereits zur Seite stehen, bietet die Beantwortung dieser Frage keine Schwierigkeit.

Wenn wir uns bisher für den gedachten Zweck ausschliesslich der Wasserstoffverbindungen bedient haben, so war diese Wahl in dem Plane dieser Vorträge begründet, welcher die Betrachtung dieser merkwürdigen Gruppe von Verbindungen in den Vordergrund stellte. Mit Ausnahme des Wassers gasförmig bei gewöhnlicher Temperatur, besassen diese Körper sämmtliche Eigenschaften, welche sie für die Gasvolumgewichtsbestimmung geeignet machten. In den doppelten Volumgewichten derselben besassen wir die Gewichte ihrer Molecule; und die Minimalgewichte der Elemente, welche sich an der Bildung dieser Molecule betheiligten, waren uns fortan die Gewichte ihrer Atome, die wir in der Mehrzahl von Fällen durch die Gasvolumgewichtsbestimmung des Elementes selbst entweder direct bestätigen oder wenigstens indirect controliren konnten.

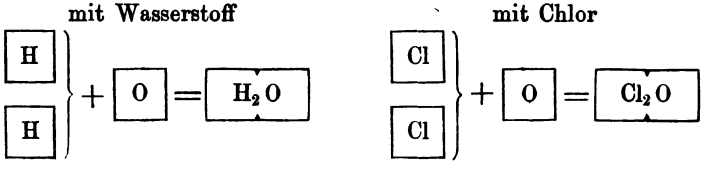
Nun haben wir aber in dem Chlor ein Element kennen gelernt, gasförmig wie der Wasserstoff und fähig eine Reihe von Verbindungen zu bilden, welche, wenn auch nur in einzelnen Fällen Gase, in der Regel mit Leichtigkeit verflüchtigt werden können. Noch mehr, das Chlor bei welchem Volumgewicht und Atomgewicht zusammenfallen, steht mit dem Wasserstoff nach den mannigfachsten Richtungen hin in der allernächsten Beziehung; sein Atom ist einwerthig wie das Atom des Wasserstoffs. Es folgt daraus von selbst, dass, wenn sich eine Anzahl von Elementen sowohl mit dem Wasserstoff, als auch mit dem Chlor vereinigen, die entstehenden Verbindungen eine analoge Zusammensetzung zeigen müssen. Sämmtliche Elemente, welche wir bisher mit dem Wasserstoff vereint gesehen haben, verbinden sich auch mit dem Chlor

und der Versuch hat in der That für alle diese Verbindungen die Zusammensetzung bestätigt, welche die bekannte Werthigkeit des Chloratoms im Voraus zu bestimmen erlaubt hatte.

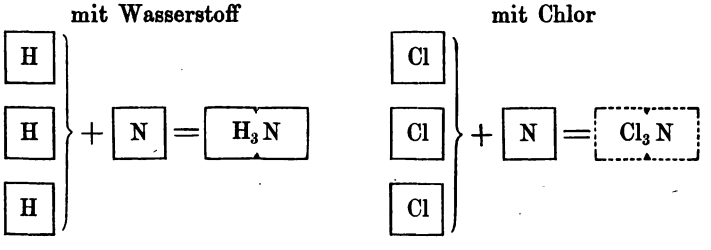
Verbindungen des Chlors



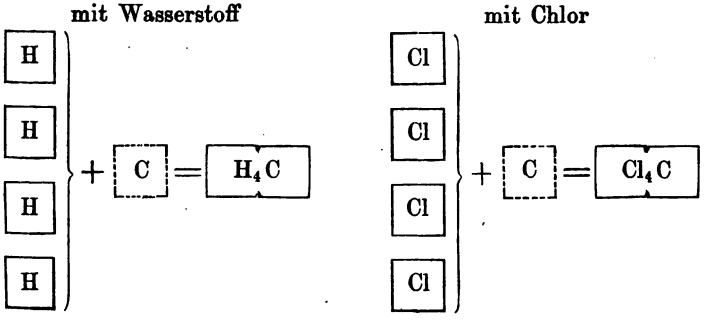

Verbindungen des Sauerstoffs




Verbindungen des Stickstoffs



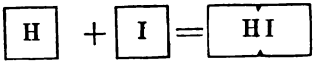

Verbindungen des Kohlenstoffs



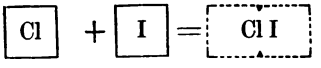
Ebenso bilden Jod, Schwefel, Selen, Phosphor und Silicium zwei in ähnlicher Weise mit einander correspondirende Reihen von Wasserstoff- und Chlorverbindungen.

Verbindungen des Jods

mit Wasserstoff

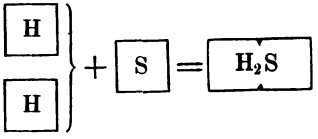



mit Chlor

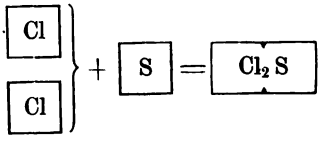



Verbindungen des Schwefels

mit Wasserstoff

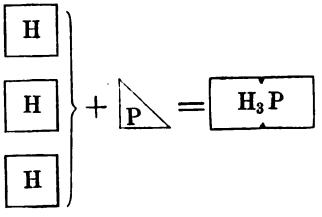



mit Chlor

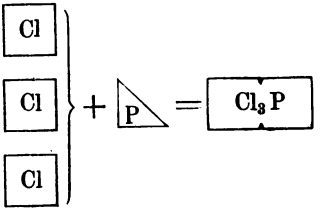



Verbindungen des Phosphors

mit Wasserstoff

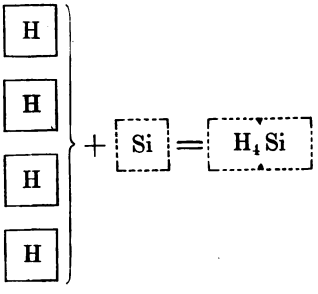



mit Chlor

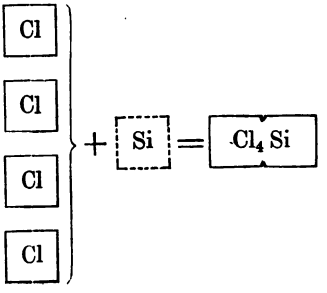



Verbindungen des Siliciums

mit Wasserstoff




mit Chlor



Aus einem Blick auf diese Diagramme erhellt, dass uns die Gasvolumgewichtsbestimmung und Analyse der Chlorverbindungen für das Jod, den Schwefel, den Phosphor, das Silicium genau zu denselben Atomgewichten geführt haben würden, wie die Volumgewichtsbestimmung und Analyse der Wasserstoffverbindungen.

Wir wollen nur zwei der angeführten Beispiele etwas eingehender betrachten.

Die Untersuchung des Chlorkohlenstoffs hat folgende Ergebnisse geliefert:

100 Gew. Thle Chlorkohlenstoff enthalten

92,2 Gew. Thle Chlor
und 7,8 „ „ Kohlenstoff
100,0.

Das Gasvolumgewicht des Chlorkohlenstoffs ist zu 77 gefunden worden; das Moleculargewicht ist mithin $2 \times 77 = 154$, und es sind in dem Moleculargewicht enthalten:

$$\frac{154 \times 92{,}2}{100} = 142 \text{ Gew. Thle Chlor und}$$

$$\frac{154 \times 7{,}8}{100} = 12 \text{ „ „ Kohlenstoff.}$$

Das Molecul des Chlorkohlenstoffs enthält daher $\frac{142}{35{,}5} = 4$ Atome Chlor verbunden mit 12 Gewichtstheilen Kohlenstoff, d. h. also mit demjenigen Gewicht, welches uns die analoge Betrachtung des Grubengases als das Atomgewicht des Kohlenstoffs kennen gelehrt hatte.

In ganz ähnlicher Weise finden wir das Atomgewicht des Siliciums. Die durchbrochen umrahmte Formel des Siliciumwasserstoffs zeigt zur Genüge, dass das Volumgewicht dieser Verbindung durch Versuche nicht ermittelt ist, wie ja auch schon früher bemerkt wurde, dass das Siliciumwasserstoff erst vor Kurzem entdeckt und in der That nur unvollkommen untersucht worden ist. Dagegen ist die Chlorverbin-

dung des Siliciums auf das Befriedigendste erforscht. Versuche mit diesem Körper haben folgende Thatsachen festgestellt:

100 Gew. Thle Chlorsilicium enthalten

83,28 Gew. Thle Chlor
und 16,72 „ „ Silicium
100,00

Das Gasvolumgewicht des Chlorsiliciums wurde zu 85,25 gefunden, mithin ist das Moleculargewicht $2 \times 85{,}25 = 170{,}5$, und es sind in dem Moleculargewicht enthalten:

$$\frac{170{,}5 \times 83{,}28}{100} = 142 \text{ Gew. Thle Chlor und}$$

$$\frac{170{,}5 \times 16{,}72}{100} = 28{,}5 \text{ „ „ Silicium.}$$

Das Molecul des Chlorsiliciums enthält daher $\frac{142}{35{,}5} =$ 4 Atome Chlor, verbunden mit 28,5 Gewichtstheilen Silicium, welche wir als das Atomgewicht des Siliciums betrachten.

Das Atomgewicht eines Elementes lässt sich also aus einer flüchtigen Chlorverbindung von ermittelter Zusammensetzung und bekanntem Gasvolumgewicht mit derselben Sicherheit ableiten wie aus der Wasserstoffverbindung. Brom- und Jodverbindungen können begreiflich denselben Dienst leisten, da ja das Bromatom und das Jodatom einwerthig sind wie das Chloratom und das Wasserstoffatom.

Allein selbst flüchtige Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen würden sich für die Atomgewichtsbestimmung eignen, wenn man nur Sorge trüge der bivalenten Natur des Sauerstoffatoms und der trivalenten des Stickstoffatoms bei der Ableitung Rechnung zu tragen.

Wie sich mit diesen Betrachtungen unsere Methoden der Atomgewichtsbestimmung vervielfachen, bedarf keiner besonderen Erörterung.

Versuchen wir, ob uns diese Erweiterung unserer Hülfs-

mittel Aufschlüsse über einige zweifelhaft gebliebene Atomgewichte liefern kann.

Die Metalle Natrium und Kalium, welche uns bereits in den ersten unserer Versuche so wichtige Dienste leisteten, sind, wie wir gesehen haben, weder hinreichend flüchtig, um ihre Gasvolumgewichte zu bestimmen, noch hat man sie bis jetzt mit Wasserstoff vereinigen können (vergl. S. 101). Aus der Analyse der Verbindungen, welche durch die Einwirkung der beiden Metalle auf die Chlorwasserstoffsäure, das Wasser und das Ammoniak entstehen, hatten wir gleichwohl die Verbindungsgewichte des Natriums (Na = 23) und des Kaliums (K = 39) abgeleitet, welche uns gestatteten die Verbindungen derselben mit dem Chlor, mit dem Sauerstoff, mit dem Stickstoff zu formuliren. In der folgenden Tabelle sind die Formeln dieser Verbindungen den Formeln der Wasserstoffverbindungen, aus denen sie entstehen, nochmals gegenübergestellt.

| | Wasserstoffverbindungen. | Natriumverbindungen. | Kaliumverbindungen. |
|---|---|---|---|
| Chlorverbindungen | H Cl | Na Cl | K Cl |
| Sauerstoffverbindungen | $H_2O$ | $Na_2O$ | $K_2O$ |
| Stickstoffverbindungen | $H_3N$ | $Na_3N$ | $K_3N$ |

Aus dieser Tabelle ersehen wir, dass bei der Bildung der metallischen Chloride aus der Chlorwasserstoffsäure 23 Gewichtstheile Natrium und 39 Gewichtstheile Kalium getreten sind an die Stelle von 1 Gewichtstheil Wasserstoff, bei der Bildung der Oxide aus dem Wasser $2 \times 23$ Gewichtstheile Natrium und $2 \times 39$ Gewichtstheile Kalium an die Stelle von 2 Gewichtstheilen Wasserstoff, und endlich bei der Bildung der metallischen Nitride aus dem Ammoniak $3 \times 23$ Gewichtstheile Natrium und $3 \times 39$ Gewichtstheile Kalium an die Stelle von 3 Gewichtstheilen Wasserstoff. Sind wir nun aber auch berechtigt, 23 als das Atomgewicht des Natriums, und 39 als das Atomgewicht des Kaliums gelten zu lassen? Dürfen wir sagen: Bei dem Uebergang der Chlorwasserstoffsäure

in Natriumchlorid ist 1 Wasserstoffatom durch 1 Natriumatom, bei der Verwandlung des Wassers in Natriumoxid sind 2 Wasserstoffatome durch 2 Natriumatome ersetzt worden u. s. w.? Ist dem so, so muss das Natriumatom einwerthig sein wie das Chloratom, wie das Wasserstoffatom. Ein Weg, die Werthigkeit des Natriumatoms und des Kaliumatoms zu bestimmen, ist in den Betrachtungen angedeutet, mit welchen wir diesen Vortrag eröffneten. Da die Gasvolumgewichtsbestimmung des Natriums und Kaliums nicht gelungen ist, da die Wasserstoffverbindungen dieser Metalle nicht bekannt sind, so fragt es sich, ob wir nicht eine andere flüchtige Verbindung derselben finden könnten, deren Volumgewicht sich bestimmen liesse. Wir denken sogleich an die Chloride. Natriumchlorid und Kaliumchlorid verflüchtigen sich in der That erst bei sehr hoher Temperatur; es ist aber kein Grund vorhanden, warum die Volumgewichte des Natriumchloridgases und des Kaliumchloridgases nicht sollten ermittelt werden können. Ergäbe sich bei dem Versuch das erstere zu $\frac{23 + 35{,}5}{2} = 29{,}25$, das letztere zu $\frac{39 + 35{,}5}{2} = 37{,}25$, mithin die Moleculargewichte des Natriumchlorids und Kaliumchlorids beziehungsweise zu $2 \times 29{,}25 = 58{,}5$ und $2 \times 37{,}25 = 74{,}5$, so würde man das Atomgewicht des Natriums zu $58{,}5 - 35{,}5 = 23$, und das Atomgewicht des Kaliums zu $74{,}5 - 35{,}5 = 39$ finden, und es wäre somit die Einwerthigkeit des Natriumatoms und des Kaliumatoms dargethan, und die in obigen Formeln figurirenden Symbole Na und K stellten in der That die Atomgewichte der beiden Metalle dar. Derartige Versuche sind jedoch bis jetzt nicht angestellt worden, und soweit unsere gegenwärtige Erfahrung reicht — wir dürfen es uns nicht verhehlen — sind wir über die Werthigkeit des Natrium- und Kaliumatoms und somit über das Gewicht dieser Atome in Ungewissheit. Wir betrachten diese Atome als einwerthig, weil dies die einfachste Annahme ist, wenn keine bestimmten Gründe vorliegen, sie für mehrwerthig zu halten.

Die vorstehenden Erörterungen zeigen im Allgemeinen den Weg an, auf dem wir weitere Aufschlüsse über die Atomgewichte des Natriums und Kaliums und — fügen wir es gleich hinzu — mancher diesen Metallen ähnlicher Elemente erwarten dürfen. Leider bieten sich auf diesem Wege keine neuen Gesichtspunkte für die Bestimmung der Moleculargewichte. Die Ermittelung des Moleculargewichtes eines Elementes setzt, soweit unsere im Vorstehenden gesammelten Erfahrungen reichen, die Bestimmung des Gasvolumgewichtes, mithin die Untersuchung des Elementes im gasförmigen Zustande voraus. Wenn uns also auch die Gasvolumgewichtsbestimmung der Chloride des Natriums und Kaliums die Atomgewichte der genannten Metalle mit Sicherheit erschlossen hätte, so würden wir hiermit dem Moleculargewichte dieser Metalle um keinen Schritt näher gerückt sein. Ueber die atomistische Construction ihrer Molecule sind wir nach wie vor in Ungewissheit. Wir wissen nicht, ob diese Molecule zwei Atome enthalten, wie das Wasserstoff- oder Chlormolecul, oder ob in ihnen vier Atome zusammengedrängt sind, wie in den Moleculen des Phosphors und Arsens. Diese Frage bliebe nach wie vor durch die Volumgewichtsbestimmung des Natrium- und Kaliumgases zu entscheiden. Ergäbe sich das Volumgewicht des Natriumgases zu 23, das des Kaliumgases zu 39, so würden wir ihre Molecule als zweiatomig wie das Wasserstoffmolecul, — ergäben sie sich beziehungsweise zu 46 und 78, so würden wir sie als vieratomig, wie das Phosphormolecul, betrachten. So lange keine entscheidende Versuche vorliegen, hat man wiederum die einfachste Annahme gelten lassen und für die Molecule des Natriums und Kaliums die zweiatomige Construction des Wasserstoffmoleculs angenommen.

Wenn nun auch die angeführten Beispiele über Werth und Wesen der erweiterten Methode der Atomgewichtsbestimmung kaum einen Zweifel lassen dürften, so scheint es doch kaum rathsam, dass wir uns mit der Betrachtung der Aufschlüsse begnügen, welche sie in ihrer möglichen An-

wendung auf die Metalle Natrium und Kalium verspricht. Im Gegentheil scheint hier der Ort, einige Fälle ins Auge zu fassen, in denen ihre Anwendung sehr wesentliche Dienste bereits geleistet hat. Zu dem Ende müssen wir allerdings aus dem beschränkten Kreise, in dem wir uns bisher mit Vorliebe bewegt haben, nochmals heraustreten.

Es handelt sich darum, die Atomgewichte dreier wichtiger Metalle, des Quecksilbers, des Wismuths und des Zinns, zu bestimmen. Trotz vieler Versuche hat man bis jetzt keines dieser Metalle mit Wasserstoff verbinden können, dagegen vereinigen sie sich leicht mit dem Chlor und dem Sauerstoff. Das Quecksilber bildet überdies noch eine Verbindung mit dem Stickstoff.

Das Quecksilberchlorid ist ein unter dem Namen Sublimat seiner giftigen Eigenschaften wegen wohlbekannter Körper. Das rothe Quecksilberoxid werden wir später als eine der interessantesten Sauerstoffquellen kennen lernen, das Quecksilbernitrid endlich ist eine durch ihre gewaltig explosiven Charaktere ausgezeichnete Verbindung. Da wir uns diese drei Körper, gerade wie die drei Natriumverbindungen, aus Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Ammoniak durch den Eintritt des Metalls an die Stelle des Wasserstoffs entstanden denken können, so wollen wir das Ergebniss ihrer Analyse in der Weise betrachten, dass wir die Gewichtsmengen Quecksilber verzeichnen, welche mit den Atomgewichten des Chlors, Sauerstoffs und Stickstoffs vereint sind.

Es sind verbunden:

Im Quecksilberchlorid

35,5 Gew. Thle (1 At.) Chlor mit 100 Gew. Thln Quecksilber.

Im Quecksilberoxid

16 Gew. Thle (1 At.) Sauerstoff mit $2 \times 100$ Gew. Thln Quecks.

Im Quecksilbernitrid

14 Gew. Thle (1 At.) Stickstoff mit $3 \times 100$ Gew. Thln Quecks.

Das Quecksilberchlorid ist also aus der Chlorwasserstoffsäure entstanden durch den Eintritt von 100 Gew. Thln

Quecksilber an die Stelle von 1 Gew. Thl (1 At.) Wasserstoff, das Oxid aus dem Wasser durch den Eintritt von 2 × 100 Gew. Thln Quecksilber an die Stelle von 2 Gew. Thln (2 At.) Wasserstoff, das Nitrid endlich aus dem Ammoniak durch den Eintritt von 3 × 100 Gew. Thln Quecksilber für 3 Gew. Thle (3 At.) Wasserstoff. Die einem Atome Wasserstoff äquivalente Menge Quecksilber ist also 100.

Bei dem Wismuth beschränkt sich unsere Betrachtung auf das Chlorid und das Oxid.

Es sind verbunden:

Im Wismuthchlorid

35,5 Gew. Thle (1 At.) Chlor mit 69,33 Gew. Thln Wismuth.

Im Wismuthoxid

16 Gew. Thle (1 At.) Sauerstoff mit 2 × 69,33 Gew. Thln Wism.

Denken wir uns wieder Chlorid und Oxid aus Chlorwasserstoffsäure und Wasser durch den Eintritt des Metalls an die Stelle des Wasserstoffs entstanden, so ist 69,33 die 1 Atom Wasserstoff äquivalente Gewichtsmenge Wismuth.

In ähnlicher Weise endlich sind verbunden:

Im Zinnchlorid

35,5 Gew. Thle (1 At.) Chlor mit 29,5 Gew. Thln Zinn.

Im Zinnoxid

16 Gew. Thle (1 At.) Sauerstoff mit 2 × 29,5 Gew. Thln Zinn.

Und es hat sich also in diesem Falle 29,5 als die 1 Atom Wasserstoff äquivalente Gewichtsmenge Zinn herausgestellt.

Dürfen wir nun diese 1 At. Wasserstoff vertretenden Gewichtsmengen Quecksilber (100), Wismuth (69,33) und Zinn (29,5) als die Atomgewichte des Quecksilbers, Wismuths und Zinns betrachten? Wären keine weiteren Anhaltspunkte vorhanden, so würden wir dies mit demselben Rechte thun, mit welchem wir die 1 Atom Wasserstoff vertretenden Gewichtsmengen Natrium (23) und Kalium (39) als die Atomgewichte dieser Metalle betrachten. In andern Worten, wir würden in Ermangelung anderweitiger Kennzeichen das Quecksilberatom,

das Wismuthatom, das Zinnatom für einwerthige Atome nehmen.

Allein die Chlorverbindungen dieser drei Metalle sind bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen flüchtig. Man hat daher ihre Gasvolumgewichte durch den Versuch und mithin ihre Moleculargewichte durch einfache Rechnung ermitteln können. Bei diesen Bestimmungen sind nun folgende Werthe erhalten worden:

| | Volumgewicht. | Moleculargewicht. |
|---|---|---|
| Quecksilberchlorid . . . | 135,50 | 271 |
| Wismuthchlorid . . . . | 157,25 | 314,50 |
| Zinnchlorid . . . . . | 130 | 260. |

Berechnet man aus den eben gegebenen Analysen die Zusammensetzung der drei Molecule, so gelangen wir zu folgenden Ergebnissen:

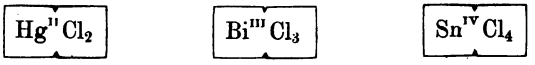
Im Quecksilberchlorid-Molecul sind verbunden
71 = 2 × 35,5 Gew. Thle = 2 At. Chlor m. 200 Gew. Thln Quecks.
Im Wismuthchlorid-Molecul
106,5 = 3 × 35,5 Gew. Thle = 3 At. Chlor m. 208 Gew. Thln Wism.
Im Zinnchlorid-Molecul
142 = 4 × 35,5 Gew. Thle = 4 At. Chlor mit 118 Gew. Thln Zinn.

Diese in den Moleculen der Chlorverbindungen enthaltenen Minimalgewichte Quecksilber (200), Wismuth (208) und Zinn (118) betrachten wir als die Atomgewichte der drei Metalle, und es ergiebt sich mithin, dass die Atome derselben weder einwerthig noch gleichwerthig sind, insofern wir das Quecksilberatom als zweiwerthig, das Wismuthatom als dreiwerthig, das Zinnatom endlich als vierwerthig erkannt haben. Bei der Symbolisirung der drei Metallatome hat man die lateinischen Namen der Elemente Hydrargyrum, Bismuthum, Stannum zu Grunde gelegt, woher denn die Bezeichnungen:

$$Hg^{II} = 200, \quad Bi^{III} = 208 \quad \text{und} \quad Sn^{IV} = 118,$$

welche uns gestatten, die drei eingehend betrachteten me-

tallischen Chlorverbindungen in den folgenden Formeln graphisch darzustellen:




Die verschiedene Werthigkeit der Atome der drei oben betrachteten Metalle verleiht der Frage nach den Molecular-gewichten derselben ein besonderes Interesse. Bis jetzt hat man nur das Volumgewicht des Quecksilbergases zu bestimmen vermocht. Die Mehrzahl der Elementarmolecule, deren Gewicht man hat ermitteln können, sind zweiatomig (Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Selen, Stickstoff); nur zwei Elemente, so weit unsere Versuche reichen, besitzen vieratomige Molecule. Es sind dies Phosphor und Arsen. Welcher von beiden Classen, fragen wir, reiht sich das Quecksilbermolecul an? Ist dasselbe, wie die Mehrzahl der erforschten Elementarmolecule, zweiatomig, oder gehört es, wie das vieratomige Phosphor- und Arsenmolecul, zu den Ausnahmen? Das Quecksilbermolecul — und fügen wir alsbald hinzu das Molecul eines anderen Metalls, des Cadmiums — gehört, was seine atomistische Construction anlangt, zu den Ausnahmen, allein es findet merkwürdiger Weise die Abweichung von der Regel genau in der entgegengesetzten Richtung statt wie bei den Moleculen des Phosphors und Arsens.

Während die Atomgewichte des Phosphors ($P^{III}$) und Arsens ($As^{III}$) nur die halben Gasvolumgewichte dieser Elemente darstellen, entsprechen die Atomgewichte des Quecksilbers ($Hg^{II}$) und Cadmiums ($Cd^{II}$) den doppelten Gasvolumgewichten der letztgenannten Elemente. Grade so also, wie wir bei der graphischen Darstellung des Phosphoratoms und des Arsenatoms unsere Einliterquadrate in Halbliterdreiecke zu verwandeln hatten, so müssen wir jetzt, um ein getreues Bild des Quecksilberatoms und des Cadmiumatoms zu erhalten, die Zweiliterrechtecke in Anwendung bringen, deren wir uns früher ausschliesslich für die Bezeichnung von Moleculen bedienten.

In dem folgenden Diagramm sind die Volume der Atome und Molecule der normalen und anomalen Elemente einander gegenüber gestellt.

### 1. Normales Atomvolum.

Wasserstoff (Einheit).

Charaktere:

a. Atomgewicht gleich Volumgewicht.

b. Molecularstructur zweiatomig.

Symbol:

| des Atoms (einliterig) | des Moleculs (zweiatomig; zweiliterig) |
|---|---|
| H | H H |

### 2. Anomales Atomvolum.

#### α. Phosphor und Arsen.

Charaktere:

a. Atomgewicht gleich dem halben Gasvolumgewicht.

b. Molecularstructur vieratomig.

Symbol:

| des Atoms (halbliterig) | des Moleculs (vieratomig; zweiliterig) |
|---|---|
| $P^{III}$ | $P^{II}\ P^{II}\ P^{II}\ P^{II}$ |
| $As^{III}$ | $As^{II}As^{II}As^{II}As^{II}$ |

#### β. Quecksilber und Cadmium.

Charaktere:

a. Atomgewicht gleich dem doppelten Gasvolumgewicht.

b. Molecularstructur einatomig.

Symbol:

| des Atoms (zweiliterig) | des Moleculs (einatomig; zweiliterig) |
|---|---|
| $Hg^{II}$ | $Hg^{II}$ |
| $Cd^{II}$ | $Cd^{II}$ |

Die bemerkenswertheste Eigenthümlichkeit, welche aus dieser Tabelle hervortritt, ist das Zusammenfallen von Atom und Molecul bei den Metallen Quecksilber und Cadmium, deren Molecularstructur das Diagramm als einatomig bezeichnet. Wir müssen uns jedoch, was diesen Punkt anlangt, hüten, den Schlussfolgerungen, zu denen die consequente Durchführung dieses oder jenes Notationssystems führt, eine tiefere Bedeutung beizulegen, als sie wirklich besitzen. Wenn wir das Wasserstoffmolecul als zweiatomig betrachten, so ist dies eine rein theoretische Auffassung und nicht das Ergebniss eines Versuches. Was wir wirklich wissen ist dieses: Das freie Wasserstoffmolecul HH ist, was Gewicht und Raumerfüllung anlangt, doppelt so gross als das in Verbindung tretende Wasserstoffatom H; ferner, was immer die Structur des Moleculs und des Atoms sein möge, die Structur des ersteren ist grade doppelt so complicirt als die des letzteren. Wir betrachten H als 1 Atom vorstellend der Einfachheit wegen. Allein die kleinste Menge, in welcher der Wasserstoff in Verbindungen eingeht, kann — nichts spricht dagegen — eine Gruppe von Atomen, ein Aggregat von hundert, tausend, von einer Million von Atomen sein, und die symbolische Bezeichnung des Wasserstoffmoleculs HH kann nur andeuten, dass, welches immer die Zahl der zu H vereinten Atome sein möge, das freie Wasserstoffmolecul HH die doppelte Anzahl von Atomen, also zweihundert, zweitausend und zwei Millionen Atome enthält. In algebraischer Form: Wenn $n$ die Zahl der in dem Werthe HH enthaltenen Wasserstoffatome, so ist die Zahl der in dem Werthe H enthaltenen $\frac{n}{2}$. In ganz ähnlicher Weise müssen wir die atomistische Structur des Quecksilber- und des Cadmiummoleculs auffassen. Wenn die Zahl der das Wasserstoffmolecul HH bildenden Atome $n$ ist, so sind in dem Quecksilbermolecule Hg eine durch $\frac{n}{2}$ ausgedrückte Anzahl von Atomen und in dem Cadmiummolecule Cd ebenfalls $\frac{n}{2}$ Atome zu-

gegen. Es ist aber nur die Annahme, das Wasserstoffmolecul sei zweiatomig, welche uns zu dem Schlusse führt, das Quecksilberatom, das Cadmiumatom sei einatomig. Wir dürfen uns mit ganz gleicher Berechtigung der Vorstellung hingeben, die Complicirtheit dieser Molecule sei das Millionfache, wenn wir nur ihre relative Complicirtheit in der Weise fassen, dass sie in demselben Verhältnisse bleibt, welches in den Ausdrücken einatomiges und zweiatomiges Molecul sich abspiegelt.

Aus dem Gesagten erhellt zur Genüge, dass wir bis jetzt ausser der Gasvolumgewichtsbestimmung keine Methode besitzen, welche uns Aufschluss über die Moleculargewichte der Elemente bietet. Die Anwendung dieser Methode zeigt, dass zwischen den Atomgewichten und Moleculargewichten stets eine einfache Beziehung stattfindet; allein wir sind nicht im Stande, die Natur dieser Beziehung in einem gegebenen Falle im Voraus zu bestimmen. Auch wenn das Atomgewicht eines Elementes mit grösster Sicherheit ermittelt ist, bleiben wir über sein Moleculargewicht im Zweifel, insofern wir nicht wissen, ob die Construction seines Moleculs eine einatomige sei, wie die des Quecksilbermoleculs, ob sie zweiatomig, wie die des Wasserstoffmoleculs, ob sie vieratomig, wie die des Phosphormoleculs sei, oder endlich ob nicht noch ein anderes Verhältniss obwalte.

Die Methode der Atomgewichtsbestimmung aus dem durch den Versuch ermittelten Volum- und mithin Moleculargewicht einer Verbindung von bekannter Zusammensetzung ist, wie uns die gegebenen Beispiele gelehrt haben, der ausgedehntesten Anwendung fähig. Es ist jedoch nicht zu verkennen, dass auch dieser Methode noch eine gewisse Unsicherheit anhängt. Es wird nämlich bei Anwendung derselben immer noch vorausgesetzt, dass das Molecul der untersuchten Verbindung nur ein Atom des betreffenden Elementes enthalte. Bei der Atomgewichtsbestimmung des Quecksilbers, des Wismuths, des Zinns, durch die Analyse und die Gasvolumgewichtsbestimmung ihrer Chloride nehmen wir an, dass die Molecule dieser Chloride 1 Atom Quecksilber, 1 Atom Wismuth, 1 Atom Zinn enthalten. Diese Annahme ist jedenfalls

die einfachste. Indessen könnten diese Molecule ja doch auch mehr als 1 Atom der genannten Metalle enthalten. Es sind also noch weitere Anhaltspunkte nöthig, um diesen letzten Zweifel zu beseitigen.

Diese Anhaltspunkte sind von den Chemikern auf den verschiedensten Gebieten der Wissenschaft eifrig gesucht und, fügen wir hinzu, theilweise wenigstens auch gefunden worden. Es sind zumal verschiedene physikalische Beobachtungen, welche in dieser Beziehung höchst werthvolle Aufschlüsse geliefert haben.

Hier verdienen vor Allem die merkwürdigen Ergebnisse erwähnt zu werden, zu welchen die Untersuchung der specifischen Wärme der Elemente geführt hat. Der Versuch zeigt, dass dieselben Mengen verschiedener Elemente, um von einer gegebenen Temperatur auf eine andere gebracht zu werden, sehr ungleicher Wärmemengen bedürfen. Wir sagen, die specifischen Wärmen der verschiedenen Elemente sind ungleich. Vergleicht man andererseits die Wärmemengen, welche erforderlich sind, um die durch die Atomzahlen ausgedrückten Gewichte der Elemente von einer gegebenen Temperatur auf eine andere zu bringen, so zeigt sich das merkwürdige Resultat, dass diese Wärmemengen gleich sind. Wir sagen, die specifischen Wärmen der Atome verschiedener Elemente sind gleich. Dieses Gesetz hat leider seine Ausnahmen, sonst wären wir mit seiner Erkenntniss im Besitz der einfachsten und allgemeinsten Methode der Atomgewichtsbestimmung. Allein obgleich wir dem erwähnten Gesetze nur eine beschränkte Geltung einräumen dürfen, so liefert uns doch die Untersuchung der specifischen Wärme eines Elementes sehr häufig höchst willkommene Bestätigung von Ergebnissen, zu denen wir auf anderem Wege gelangt sind, und es mag schon hier bemerkt werden, dass die Atomwerthe des Natriums und Kaliums, welche wir durch rein chemische Betrachtung ermittelten, auf physikalischem Wege, nämlich durch Bestimmung der specifischen Wärme der genannten Metalle, über jeden Zweifel erhoben worden sind.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass die Untersuchung der specifischen Wärme der Elemente uns werthvolle Fingerzeige für die Bestimmung ihrer Atomgewichte ganz besonders gerade in denjenigen Fällen liefert, in welchen wir ihrer am meisten bedürfen, also bei der Erforschung von Elementen, die nicht nur selbst feuerbeständig sind, sondern auch keine Verbindungen bilden, welche flüchtig sind. Allein auch für die Bestimmung der Atomgewichte von Elementen, welche flüchtige Verbindungen bilden, deren Volumgewicht man bestimmen kann, ist die Ermittelung der specifischen Wärme von unschätzbarem Werthe, insofern sie die bereits oben angeregte Frage beantworten kann, ob in dem Molecule der untersuchten Verbindung ein Atom oder mehrere Atome eines Elementes vorhanden sind.

Die Analyse und Gasvolumgewichtsbestimmung der Chloride des Quecksilbers, des Wismuths, des Zinns hatte uns zu den Werthen

$$Hg^{II} = 200, \quad Bi^{III} = 208 \quad \text{und} \quad Sn^{IV} = 118$$

geführt und wir hatten diese Zahlen als die Gewichte des zweiwerthigen Quecksilberatoms, des dreiwerthigen Wismuthatoms, des vierwerthigen Zinnatoms angenommen. Dass diese Zahlen wirklich das Gewicht je eines Atomes dieser Metalle darstellen, und nicht zweier oder mehrerer Atome, ergiebt sich auf das Befriedigendste aus der Bestimmung der specifischen Wärme der angeführten Metalle, welche genau dieselben Atomgewichte geliefert hat.

Die Betrachtung der Krystallformen, welche den Körpern eigenthümlich sind, hat ebenfalls zu höchst wichtigen Anhaltspunkten für die Bestimmung der Atomgewichte geführt. Man hat gefunden, dass Verbindungen von analoger atomistischer Constitution gewöhnlich isomorph sind, d. h. beim Krystallisiren dieselben oder stammverwandte Formen annehmen. Vergleichung zweier gleichkrystallisirter Verbindungen, die eine aus Elementen von bekannten Atomwerthen, die andere aus Elementen gebildet, deren Atomwerthe nur unvoll-

kommen bestimmt sind, hat in einer sehr grossen Anzahl von Fällen den Schlüssel zur Ermittelung der wahren Atomwerthe geliefert.

Es liegt nicht in unserem Plane, die physikalischen Hülfsmittel für die Atomgewichtsbestimmung an dieser Stelle näher ins Auge zu fassen. Dies könnte nur in der Weise geschehen, dass wir ihre Anwendung auf besondere Fälle ins Einzelne verfolgten. Wir würden aber zu dem Ende das engumgränzte Gebiet, auf welches wir uns bisher absichtlich fast ausschliesslich beschränkt haben, verlassen müssen. Wir begnügen uns daher, auf diese für den Chemiker höchst wichtigen Beziehungen schon hier in allgemeinen Zügen aufmerksam gemacht zu haben. Ihre eingehende Betrachtung bleibt mit Vortheil einer späteren Periode vorbehalten, wenn uns Bekanntschaft mit einer grösseren Anzahl von Elementen und ihren Verbindungen für das Verständniss dieses Gegenstandes besser vorbereitet haben wird.

Für jetzt wollen wir nur noch die Ergebnisse unserer eigenen Erfahrung, mit den auf anderen, uns nur erst unvollkommen bekannt gewordenen Wegen erhaltenen, in übersichtlicher Form zusammenfassen. Diese Uebersicht gewinnen wir in zwei Tabellen. Die erste enthält die Namen sämmtlicher Elemente mit den Atomgewichten, wie sie mit Berücksichtigung aller dem Chemiker zu Gebote stehenden Hülfsmittel gefunden worden sind. Die Symbole sind mit den Werthigkeitscoefficienten behaftet, welche andeuten, dass die symbolisirten Gewichte, in gewissen Reihen von Verbindungen, 1, 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff ersetzen können. Die zweite Tabelle enthält nur die im gasförmigen Zustande untersuchten Elemente, bei denen sich unsere Kenntniss also auch auf die Moleculargewichte erstreckt. In dieser Tabelle sind neben den in den vorhergehenden verzeichneten Werthen noch die Volumgewichte und Moleculargewichte gegeben, endlich die Volume der Atome und Molecule graphisch verzeichnet.

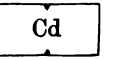
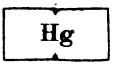
# Atomgewichte der Elemente.

| Name. | Symbol des Atoms und Werthigkeits-coefficient. | Atomgewicht. |
|---|---|---|
| Wasserstoff (Normalelement) | H | 1 |
| Aluminium | $Al^{III}$ | 27,5 |
| Antimon | $Sb^{III}$ | 122 |
| Arsen | $As^{III}$ | 75 |
| Barium | $Ba^{II}$ | 137 |
| Beryllium | $Be^{III}$ | 14 |
| Blei | $Pb^{II}$ | 207 |
| Bor | $Bo^{III}$ | 11 |
| Brom | $Br^{I}$ | 80 |
| Cadmium | $Cd^{II}$ | 112 |
| Caesium | $Cs^{I}$ | 133 |
| Calcium | $Ca^{II}$ | 40 |
| Cer | $Ce^{II}$ | 92 |
| Chlor | $Cl^{I}$ | 35,5 |
| Chrom | $Cr^{III}$ | 52,5 |
| Didym | $Di^{II}$ | 96 |
| Eisen | $Fe^{II}$ | 56 |
| Erbium | $E^{II}$ | 112,6 |
| Fluor | $F^{I}$ | 19 |
| Gold | $Au^{III}$ | 196,7 |
| Indium | $In^{I}$ | 35,9 (?) |
| Jod | $I^{I}$ | 127 |
| Iridium | $Ir^{IV}$ | 198 |
| Kalium | $K^{I}$ | 39 |
| Kobalt | $Co^{II}$ | 58,8 |
| Kohlenstoff | $C^{IV}$ | 12 |
| Kupfer | $Cu^{II}$ | 63,5 |
| Lanthan | $La^{II}$ | 92 |
| Lithium | $Li^{I}$ | 7 |
| Magnesium | $Mg^{II}$ | 24 |
| Mangan | $Mn^{II}$ | 55 |
| Molybdän | $Mo^{VI}$ | 92 |

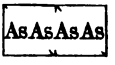
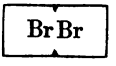
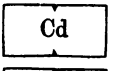
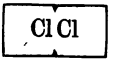
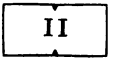
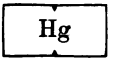
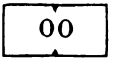
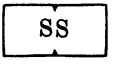
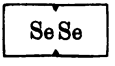
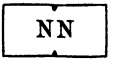
# Atomgewichte der Elemente.

| Name. | Symbol des Atoms und Werthigkeits-coefficient. | Atomgewicht. |
|---|---|---|
| Natrium | $Na^{I}$ | 23 |
| Nickel | $Ni^{II}$ | 58,8 |
| Niob | $Nb^{IV}$ | 97,6 |
| Osmium | $Os^{IV}$ | 199 |
| Palladium | $Pd^{II}$ | 106,5 |
| Phosphor | $P^{III}$ | 31 |
| Platin | $Pt^{IV}$ | 197,4 |
| Quecksilber | $Hg^{II}$ | 200 |
| Rhodium | $Rh^{II}$ | 104 |
| Rubidium | $Rb^{I}$ | 85,5 |
| Ruthenium | $Ru^{IV}$ | 104 |
| Sauerstoff | $O^{II}$ | 16 |
| Schwefel | $S^{II}$ | 32 |
| Selen | $Se^{II}$ | 79 |
| Silber | $Ag^{I}$ | 108 |
| Silicium | $Si^{IV}$ | 28,5 |
| Stickstoff | $N^{III}$ | 14 |
| Strontium | $Sr^{II}$ | 87,5 |
| Tantal | $Ta^{IV}$ | 137,5 |
| Tellur | $Te^{II}$ | 128 |
| Thallium | $Tl^{I}$ | 204 |
| Thorium | $Th^{IV}$ | 231,5 |
| Titan | $Ti^{IV}$ | 50 |
| Uran | $U^{II}$ | 120 |
| Vanadin | $V^{VI}$ | 137 |
| Wasserstoff | $H^{I}$ | 1 |
| Wismuth | $Bi^{III}$ | 208 |
| Wolfram | $W^{VI}$ | 184 |
| Yttrium | $Y^{II}$ | 61,7 |
| Zink | $Zn^{II}$ | 65 |
| Zinn | $Sn^{IV}$ | 118 |
| Zircon | $Zr^{IV}$ | 90 |

## Atom-, Volum- und Moleculargewichte der im

| Name. | Symbol des Atoms und Werthigkeits-coefficient. | Atom-Gewicht. | Graphische Darstellung des Atomvolums. |
|---|---|---|---|
| Wasserstoff (Normalelement) | $H$ | 1 | |
| Arsen | $As^{III}$ | 75 | |
| Brom | $Br^{I}$ | 80 | |
| Cadmium | $Cd^{II}$ | 112 |  |
| Chlor | $Cl^{I}$ | 35,5 | |
| Jod | $I^{I}$ | 127 | |
| Phosphor | $P^{III}$ | 31 | |
| Quecksilber | $Hg^{II}$ | 200 |  |
| Sauerstoff | $O^{II}$ | 16 | |
| Schwefel | $S^{II}$ | 32 | |
| Selen | $Se^{II}$ | 79 | |
| Stickstoff | $N^{III}$ | 14 | |
| Wasserstoff | $H^{I}$ | 1 | |

gasförmigen Zustande erforschten Elemente.

| Volum-Gewicht. | Symbol des Moleculs. | Molecular-Gewicht. | Graphische Darstellung des Molecularvolums. |
|---|---|---|---|
| 1 | HH | 2 | |
| 150 | As As As As | 300 |  |
| 80 | Br Br | 160 |  |
| 56 | Cd | 112 |  |
| 35,5 | Cl Cl | 71 |  |
| 127 | I I | 254 |  |
| 62 | P P P P | 124 | |
| 100 | Hg | 200 |  |
| 16 | O O | 32 |  |
| 32 | S S | 64 |  |
| 79 | Se Se | 158 |  |
| 14 | N N | 28 |  |
| 1 | H H | 2 | |

Ein Blick auf die letzte Tabelle zeigt uns, wie beschränkt unsere Kenntniss der Moleculargewichte bis jetzt geblieben ist. Viele Elemente sind entweder vollkommen feuerbeständig, oder verflüchtigen sich doch erst bei so hohen Temperaturen, dass wir kaum hoffen dürfen, jemals ihre Moleculargewichte zu erfahren, so lange wenigstens, als wir auf die Methode der Bestimmung des Gasvolumgewichts beschränkt sind. Allein auch die Tabelle der Atomgewichte lässt noch Vieles zu wünschen übrig. Bei einigen Elementen dürfen die gegebenen Zahlen für nicht mehr als Annäherungswerthe genommen werden, bei anderen sind die Chemiker selbst über das Princip der Bestimmung noch getheilter Ansicht, so dass sich die Zahlen selbst noch nach gewissen einfachen Verhältnissen ändern können. Die Betrachtungen, welche der Atomgewichtsbestimmung zu Grunde liegen, gehören zu den anziehendsten Abschnitten in der Geschichte der einzelnen Elemente, lassen sich aber nicht füglich aus dem Gesammtbilde eines Elementes aussondern, weshalb denn auch Erörterungen über die Ableitung der gegebenen Zahlen bis zum Studium der einzelnen Elemente aufgeschoben werden müssen. Noch verdient bemerkt zu werden, dass auch die Werthigkeitscoefficienten, mit welchen wir die Elementarsymbole behaftet haben, in der weiteren Entwicklung unserer Wissenschaft ohne Zweifel noch mannigfaltige Abänderungen werden erleiden müssen. Es gilt dies zumal für die Elemente, welche mit anderen sich in verschiedenen Verhältnissen verbinden, und bei denen sich die Werthigkeitscoefficienten verschieden gestalten, je nach der Reihe von Verbindungen, welche man bei ihrer Ableitung ins Auge fasst. In der That giebt es kaum irgend eine Frage, über welche die Ansichten weiter auseinanderlaufen, als gerade die Frage hinsichtlich der Werthigkeit der Elementaratome.

Aus dem Gesagten erhellt, dass unser chemisches Notationssystem weit davon entfernt ist, zu einem Abschlusse gekommen zu sein. Es ist jedoch nicht zu verkennen, dass die Chemiker mehr wie je zuvor von dem Wunsche beseelt

sind, eine einheitliche Formelsprache zu schaffen, welche sich in allen Theilen eine allgemeine Zustimmung erwürbe. Der Erreichung eines so grossen Gutes stehen manche Schwierigkeiten entgegen. Principielle Streitfragen können nicht durch einen Vertrag geschlichtet werden. Ihre Lösung gehört der Zeit und der Entwickelung der Wissenschaft selbst an. Allein es giebt gewisse Unregelmässigkeiten in der chemischen Formelsprache, deren Beseitigung nur eines Entschlusses bedürfte. Wenn z. B. die französischen Chemiker noch immer ganz ausnahmsweise den Stickstoff mit Az (*azote*) statt, wie alle anderen Nationen, mit N (*nitrogenium*) bezeichnen, so ist dies eine Abweichung, die an und für sich nicht viel zu bedeuten hat, die jedoch immer den Charakter der Universalität unserer chemischen Zeichensprache beeinträchtigt, und welche, sollte man denken, nur erwähnt zu werden brauchte, um alsbald aus der chemischen Grammatik Europas zu verschwinden.

# XII.

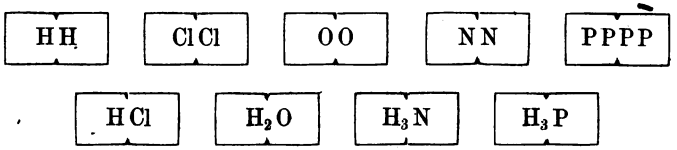
Verbindungen höherer Ordnung, ternäre, quaternäre etc. Verbindungen. — Die Bedingungen, unter denen sich Verbindungen höherer Ordnung bilden, sind dieselben wie diejenigen, welche die Bildung binärer Verbindungen vermitteln. — Verminderung der Flüchtigkeit in Verbindungen höherer Ordnung. — Ihre Zersetzbarkeit wenn flüchtig. — Beispiele ternärer Verbindungen. — Chlorwasserstoffsaures Ammoniak. — Seine Entstehung durch Einigung der Molecule zweier binärer Gase. — Sein neutraler salzartiger Charakter. — Dissociation seines Dampfes. — Ternäre Verbindungen, welche bei der fortschreitenden Entwasserstoffung des Wassers und des Ammoniaks durch die Einwirkung des Natriums gebildet werden. — Ersatz der Wasserstoffatome durch Natriumatome in diesen Reactionen. — Natriumderivat des Grubengases. — Substitutionsprincip. — Bildung von Substitutionsproducten aus dem Wasser, dem Ammoniak und dem Grubengase durch die Aufnahme des Chlors in die Molecule dieser Verbindungen unter gleichzeitigem Austritt von Wasserstoff. — Uebertragung der Structur der Mutterverbindung auf die durch Substitution aus ihr entstehenden Abkömmlinge. — Verwandlung binärer in ternäre Verbindung durch Hinzutreten von Elementen ohne Substitution. — Beispiele dieser Bildungsweise in der Chlorwasserstoffgruppe, Oxide des Chlorwasserstoffs; — in der Wassergruppe, Oxide des Schwefelwasserstoffs; — in der Ammoniakgruppe, Oxide des Phosphorwasserstoffs; — in der Grubengasgruppe, Methylalkohol. — Seine Wichtigkeit als Uebergangsglied. — Rückblick.

Wir haben im Vorhergehenden mehrfach und mit Vorliebe die Molecularformeln graphisch verzeichnet, eben weil uns aus dieser Darstellung einer ihrer Hauptvorzüge, nämlich ihre Gleichvolumigkeit am anschaulichsten entgegentrat. Ob wir es mit den Moleculen einfacher oder zusammengesetz-

ter Körper zu thun haben, ob die Molecule zweiatomig oder mehratomig sind, ob sie also dem Wasserstoff- oder Phosphormolecul, oder, im Falle zusammengesetzte Körper vorliegen, dem Chlorwasserstoff- oder Ammoniakmolecul entsprechen, die rectanguläre Umrandung der Formel bedeutet uns in jedem einzelnen Falle, dass die durch die Formeln dargestellten Gewichtsmengen den Raum von 2 Litern, jedenfalls aber gleiche Räume einnehmen. Die Thatsache, dass die Formeln

$$HH,\ ClCl,\ OO,\ NN,\ PPPP,\ HCl,\ H_2O,\ H_3N,\ H_3P$$

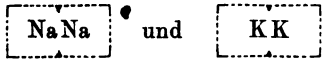
die Gewichte gleicher Volume dieser neun Körper bedeuten, ist im Augenblick noch frisch in unserem Gedächtnisse. In der graphischen Darstellung




hat diese Thatsache einen permanenten Ausdruck gefunden.

Ein Blick auf die am Schlusse des vorigen Vortrags gegebene Tafel der einfachen Körper zeigt jedoch, wie gering die Anzahl der Elemente, deren Moleculargrösse wirklich gemessen worden ist. Die grosse Mehrzahl der Elementarstoffe ist nicht im gasförmigen Zustande bekannt, so dass wir hinsichtlich ihrer Molecularwerthe vollkommen im Zweifel sind. In einzelnen Fällen haben wir gleichwohl, allerdings nur vermuthungsweise, die graphische Darstellung solcher zweifelhaften Molecule versucht, wir haben aber alsdann niemals unterlassen, das Hypothetische unserer Darstellung durch punktirte Linien anzudeuten. So drückten wir die Molecule des Kohlenstoffs und des Siliciums vorläufig durch die graphischen Formeln

aus, welche dem Kohlenstoff- und Siliciummolecul eine ähnliche atomistische Construction ertheilen wie dem Chlor- oder Sauerstoff- oder Stickstoffmolecul, während sie doch ebensogut vieratomig wie die Molecule des Phosphors und Arsens oder irgend wie anders construirt sein könnten. Gründe, welche im Vorhergehenden angeführt worden sind, machen es wahrscheinlich, dass die Molecule des Natriums und Kaliums eine ähnliche atomistische Construction besitzen, wie das Wasserstoffmolecul, allein bis die Gasvolumgewichte dieser Metalle durch den Versuch ermittelt sein werden, versäumen wir nicht, diese Unsicherheit auch in der graphischen Verzeichnung der Moleculargewichte

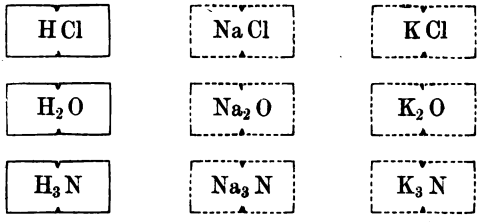



wiederzugeben.

Dieselbe Zurückhaltung muss uns natürlich auch bei der graphischen Darstellung zweifelhafter Molecule zusammengesetzter Körper leiten. Das Siliciumwasserstoffgas ist, wie bereits erwähnt worden (vergl. S. 118), bis jetzt kaum seiner quantitativen Zusammensetzung nach hinreichend erforscht; die Grösse seines Moleculs ist unbekannt. Wir nehmen an, das Siliciumwasserstoffgas sei dem Grubengas analog zusammengesetzt, und construiren sein Molecul nach dem Vorbilde des ermittelten Grubengas-Moleculs, allein der verschiedene Werth, den wir beiden Molecularformeln beilegen, ergiebt sich bei einem Blick auf die graphische Verzeichnung derselben

Die Verbindungen, welche die Metalle Natrium und Kalium mit dem Chlor, dem Sauerstoff und Stickstoff bilden, sind im gasförmigen Zustande nicht bekannt; die Moleculargrössen dieser Körper sind also nicht gemessen. Allein es

liegen Gründe vor (vergl. S. 103), diesen unbekannten Moleculen die durch den Versuch ermittelte Construction der bekannten Molecule Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Ammoniak beizulegen. Die punktirten Linien erlauben uns wieder, unsere Zweifel in der graphischen Darstellung durchblicken zu lassen.




Es sind bisher ausschliesslich einfache Körper und binäre Verbindungen gewesen, auf welche wir Formelsprache und graphische Darstellung angewendet haben, es braucht jedoch kaum bemerkt zu werden, dass sich dieselben auch Verbindungen höherer Ordnung anschmiegen, Verbindungen also, an deren Bildung sich nicht nur zwei, sondern drei, vier, fünf und bisweilen sogar noch mehr Elemente betheiligen, und welche wir als ternäre, quaternäre, quinäre und senäre Verbindungen unterscheiden.

Solche Verbindungen höherer Ordnung haben wir bisher absichtlich unerwähnt gelassen, obwohl sie uns im Lauf unserer Versuche — und selbst der allerersten, welche wir angestellt haben — bereits mehrfach durch die Hände gegangen sind. Die Betrachtung dieser Körper während der einleitenden Untersuchungen würde in der That vorzeitig und zwecklos gewesen sein, Ueberbürdung des Gedächtnisses mit Thatsachen, welche zum Verständniss der beobachteten Erscheinungen nichts hätten beitragen können. Der Zeitpunkt ist aber gekommen, die übergangenen Glieder aufzunehmen und unserer Kette einzuverleiben. Das Studium dieser complicirteren Structuren wird uns in geeigneter Weise für die Erforschung zahlloser Gruppen von Verbindungen höherer und höherer Ord-

nung vorbereiten, welche uns bei tieferem Eindringen in das Gebiet der chemischen Erscheinungen auf allen Seiten begegnen.

Es mag hier kurz darauf hingedeutet werden, dass die Bildung dieser Verbindungen höherer Ordnung unter dem Einflusse derselben Kräfte und derselben Gesetze stattfindet, wie die der binären Verbindungen. Auch hier ist das Zusammentreten der Elemente unter geeigneten Bedingungen von Wärme- und Lichterscheinung begleitet. Die Constanz der Verhältnisse, in denen sich die Bestandtheile, sei es zu einer, sei es zu mehreren binären Verbindungen vereinigen, das völlige Aufgehen der Eigenschaften dieser Bestandtheile in den Eigenschaften der aus ihnen gebildeten, zusammengesetzten Körper, gelten auch für die Verbindungen höherer Ordnung. Die Elementaratome treten im einfachen oder multiplen Verhältniss ihrer Gewichte unter Beibehaltung der ihnen eigenthümlichen Atombindekraft, ihrer Werthigkeit, wie in binäre Molecule, so in Molecule von der complicirtesten Zusammensetzung ein.

Der einzige wahre Unterschied zwischen binären Verbindungen und Verbindungen höherer Ordnung liegt also in der verschiedenen Anzahl der sie zusammensetzenden Elemente. Allerdings lassen sich gewisse Abweichungen in den physikalischen Eigenschaften nicht verkennen, allein diese dürfen uns nicht befremden, wenn wir bedenken, wie viele Volume sich in dem normalen Zweilitervolum, in welchem wir nach unserer bisherigen Erfahrung kaum mehr als ein halbes Dutzend Volume vereint fanden, bei Bildung von Verbindungen höherer Ordnungszahlen zusammendrängen können. Mit der Zunahme der in dem Zweilitervolume verdichteten Elementarvolume finden wir in der Regel die Flüchtigkeit der gebildeten Verbindung verringert. In vielen Fällen existiren diese complicirteren Molecule nicht im gasförmigen Zustande, weil sie entweder feuerbeständig sind, oder sich nicht mehr ohne Zersetzung, d. h. ohne Spaltung, sei's in die elementaren Bestandtheile, sei's in einfachere Verbindungen, verflüchtigen lassen. Der

Untersuchung solcher nichtflüchtigen Verbindungen stellen sich Schwierigkeiten in den Weg, welche uns nicht fremd geblieben sind. Sind die Körper feuerbeständig, so müssen sich bei der Unmöglichkeit, ihre Gasvolumgewichte zu ermitteln, irgend welche Vorstellungen, die wir uns hinsichtlich ihrer Moleculargrösse bilden, aus ihren Beziehungen zu anderen Verbindungen herleiten. Sind die Körper flüchtig, aber flüchtig unter Zersetzung, so wird der Fall eintreten, dass uns die Gasvolumgewichtsbestimmung zu einem falschen Urtheile über die Moleculargrösse der Verbindung führt, insofern wir statt des Volumgewichtes des vergasten Körpers das Volumgewicht einer Mischung der in der Verbindung verdichtet gewesenen Gase beobachten.

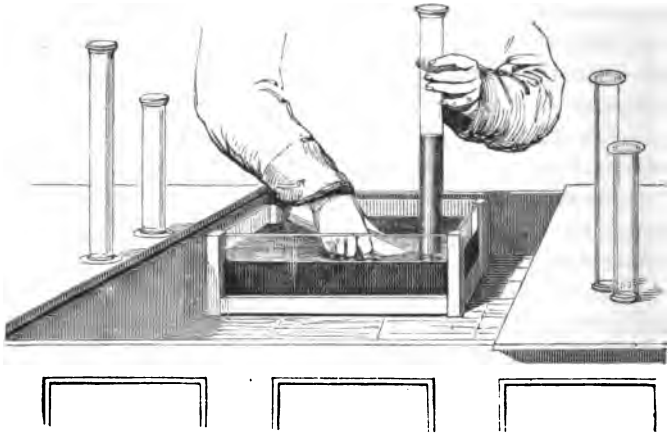
Ein ganz lehrreiches Beispiel der Bildung von Verbindungen höherer Ordnung und der Schwierigkeiten, welche die Zersetzbarkeit bei erhöhter Temperatur ihrer Untersuchung in den Weg stellt, liefert uns ein Körper, dem wir schon früher mehrfach begegnet sind. Als wir, um den Stickstoff in Freiheit zu setzen, einen Chlorstrom in die wässerige Lösung des Ammoniaks leiteten, hatten wir uns weiter Leitungsröhren zu bedienen, weil sich enge Röhren durch einen weissen in dieser Reaction gebildeten Körper verstopft haben würden (vergl. S. 36). Und als wir, in einem späteren Versuche, zur Ermittelung des Volumverhältnisses der elementaren Bestandtheile im Ammoniak letzteres mit einem gemessenen Volum Chlorgas zusammenbrachten, bedeckten sich die Wände der Röhre mit einem weissen, in Wasser löslichen Anfluge (vergl. S. 62). Dieser Körper, den wir damals nicht weiter untersuchten, ist für die Erörterung der vorliegenden Frage von ganz besonderem Interesse.

Stellen wir vor Allem diesen weissen Körper in etwas grösserem Maassstabe dar. Mit der Erfahrung, welche uns bereits zu Gebote steht, bietet diese Aufgabe keine Schwierigkeit. Zwei Cylinder von gleicher Grösse sind auf bekannte Art, der eine mit trockener Chlorwasserstoffsäure, der andere mit trockenem Ammoniak gefüllt worden.

Um die beiden Gase zusammenzubringen, haben wir einen viel grösseren mit Quecksilber gefüllten Cylinder in der Quecksilberwanne umgestürzt. In diesen Cylinder lassen wir nun zunächst die Chlorwasserstoffsäure aufsteigen, alsdann, Blase um Blase, das Ammoniak (Fig. 68).

Mit jeder Ammoniakblase, welche in die Chlorwasserstoffsäure tritt, entsteht eine dicke weisse Wolke, welche sich

Fig. 68.



bald zu feinen Krystallflocken verdichtet auf der Wand des Cylinders niederschlägt. Während des Ueberfüllens des Ammoniaks beobachten wir, wie das ursprüngliche Gasvolum, statt sich zu vergrössern, mehr und mehr abnimmt. Je mehr Ammoniak wir eintreten lassen, um so höher erhebt sich das Metall in dem Cylinder; mit der letzten Ammoniakblase, welche aufsteigt, ist auch die letzte Spur des Gasgemenges verschwunden, und der Cylinder enthält nunmehr nur noch ausser Quecksilber eine dünne auf der Glaswand abgelagerte Schicht des weissen Körpers, zu welchem sich die beiden Gase verdichtet haben.

Diesen Körper dürfen wir mithin als eine Verbindung der beiden Gase, welche wir mit einander vermischt haben, der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniaks, zu gleichen Volumen ansehen.

Zur Bestätigung dieser Ansicht haben wir die beiden Gase nur nochmals mit einander zu mischen; jetzt aber in einem anderen Volumverhältnisse. Der grosse Quecksilbercylinder ist wieder in der Wanne umgestürzt, und wir lassen von neuem Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak in ihm aufsteigen, von ersterer diesmal ein grösseres Volum. Die Gase vereinigen sich auch jetzt wieder unter den schon früher beobachteten Erscheinungen, allein es bleibt ein unverbundenes Gasvolum zurück, welches sich in Berührung mit einem nassen Streifen blauen Lackmuspapiers sofort als Chlorwasserstoffsäure zu erkennen lässt. Nun wird derselbe Versuch nochmals wiederholt, mit dem Unterschiede, dass wir ein grösseres Ammoniakvolum anwenden. Das rückständige Gasvolum wird in diesem Falle durch ein geröthetes Lackmuspapier als Ammoniak erkannt.

Das weisse, starre Product zeigt sich bei näherer Prüfung im Wasser ebenso leicht löslich, wie seine Bestandtheile; vergleicht man aber seine übrigen Eigenschaften mit denen seiner beiden Bestandtheile, so findet man, dass die ursprünglichen Eigenschaften der letzteren bei der Vereinigung vollkommen verschwunden sind. Die erstickenden Dämpfe, welche die Chlorwasserstoffsäure an der Luft bildet, der stechende Geruch des Ammoniaks sind an dem weissen Krystallpulver nicht mehr wahrzunehmen. Die Eigenschaft der Chlorwasserstoffsäure, blaues Lackmuspapier zu röthen, und des Ammoniaks, die blaue Farbe des gerötheten Papiers wieder herzustellen, gehören der Lösung des weissen Körpers nicht mehr an. Aus zwei Körpern von scharf ausgesprochenem, aber entgegengesetztem Charakter, haben wir eine neutrale Verbindung erzeugt, deren Anblick und allgemeines Verhalten uns lebhaft an das Kochsalz erinnern. Mit Rücksicht auf seine Abstammung nennen wir die neue Verbindung chlorwas-

serstoffsaures Ammoniak, bemerken indessen zugleich, dass dieselbe noch verschiedene andere Benennungen trägt, und zumal im Handel unter dem Namen Salmiak vorkommt.

Ueber die Formel eines aus gleichen Volumen Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak entstehenden Körpers kann kein Zweifel obwalten:

$$HCl + H_3N = H_4NCl.$$

Es fragt sich aber, drückt diese Formel die Moleculargrösse des Salmiaks aus, mit andern Worten, erfüllt die der Formel $H_4NCl$ entsprechende Gewichtsmenge unserer ternären Verbindung, vergast, den Raum von 2 Volumen? Man hat es versucht, diese Frage durch die Volumgewichtsbestimmung des Salmiakgases zu lösen. Bezeichnet obige Formel die Grösse des Salmiakmoleculs, dürfen wir dieselbe in dem graphischen Ausdrucke

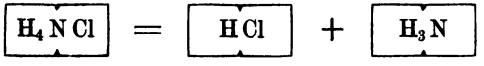
$$\boxed{H_4NCl}$$

wiedergeben, so müsste das Volumgewicht des Salmiakgases zu $\frac{4 + 14 + 35,5}{2} = \frac{53,50}{2} = 26,75$ gefunden werden; der Versuch hat aber zu der Zahl 13,375 geführt. Dieses unerwartete Ergebniss liesse sich in verschiedener Weise deuten. Man könnte sagen, das Salmiakmolecul enthielte nur die Hälfte der durch die Formel $H_4NCl$ ausgedrückte Gewichtsmenge Salmiak. Wir gelangten alsdann zu dem Ausdrucke

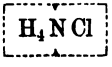
$$\boxed{H_2\frac{N}{2}\frac{Cl}{2}}$$

welcher mit der Annahme unverträglich ist, dass N und Cl die Atome des Stickstoffs und Chlors darstellen, also nicht weiter getheilt werden können. Oder man könnte annehmen, das Salmiakmolecul nehme den doppelten Raum der übrigen, uns bereits bekannt gewordenen Gasmolecule ein und sei in dem Ausdruck

dargestellt. Ein solcher Ausdruck widerstreitet aber unserer Fundamental-Hypothese, dass nämlich die Molecule sämmtlicher gasförmiger Körper gleich gross sind. Endlich wäre aber auch noch der Fall denkbar, dass sich das Salmiakmolecul, auf eine hohe Temperatur erhitzt, in seine binären Bestandtheile spalte, und dass diese Bestandtheile bei der Abkühlung des Gemenges zu Salmiak wiederum zusammenträten. Bei der Gasvolumbestimmung würde also das Salmiakmolecul (2 Vol.), 1 Molecul Chlorwasserstoffsäure (2 Vol.) und 1 Molecul Ammoniak (2 Vol.), zusammen also 4 Volum, geliefert haben,



ein solches Gasgemenge aber müsste das Volumgewicht $\frac{36{,}5+17}{4} = \frac{53{,}50}{4} = 13{,}375$ oder genau die Zahl geben, welche man bei dem Versuche gefunden hat. Die Mehrzahl der Chemiker ist in der That geneigt, eine solche Spaltung und Wiedervereinigung — man pflegt die beiden auf einander folgenden Erscheinungen in dem Worte Dissociation zusammenzufassen — bei dem Salmiakmolecul anzunehmen, und man hat sich mehrfach bemüht, diese Annahme durch Versuche zu beweisen. So lange aber diese Versuche nicht zu einem endgültigen Abschlusse gekommen sind, ist es zweckmässig, den hypothetischen Charakter des Salmiakmoleculs auf die gewöhnliche Weise



durch punktirte Linien zu bezeichnen.

Wenn wir in dem Salmiak eine ternäre Verbindung kennen gelernt haben, deren Gasvolumgewichtsbestimmung an

der Zersetzbarkeit ihres Moleculs beim Erhitzen scheiterte, so haben uns die frühesten unserer Versuche eine Reihe von ternären Körpern geliefert, welche sich erst bei so hoher Temperatur vergasen, dass man bis jetzt nicht einmal den Versuch gemacht hat, ihre Gasvolumgewichte zu ermitteln.

Als wir beim Beginn unserer Studien die Zusammensetzung der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und des Ammoniaks erforschten, bedienten wir uns des Natriums, um aus diesen drei Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff auszutreiben und wir lernten später, dass sich aus den drei Wasserstoffverbindungen drei Natriumverbindungen erzeugen, in denen das Metall beziehungsweise mit Chlor, mit Sauerstoff, mit Stickstoff verbunden ist.

Wir erinnern uns, dass die Atome des Chlors, des Sauerstoffs und des Stickstoffs beziehungsweise ein-, zwei- und dreiwerthig sind, und dass die Molecule ihrer Wasserstoffverbindungen beziehungsweise 1, 2 und 3 At. Wasserstoff enthalten.

Wenn das Natrium wasserstoffaustreibend auf das Chlorwasserstoffsäuremolecul einwirkt, so muss sich offenbar alsbald der ganze Wasserstoffgehalt desselben entwickeln.

Bei dem Wasser andererseits, dessen Molecul 2 Atome Wasserstoff enthält, lässt es sich denken, dass die Wasserstoffentwickelung in zwei auf einander folgenden Stadien, man könnte sagen, durch zwei successive Invasionen des Metalles stattfindet, in Folge deren zuerst das eine und alsdann das andere Wasserstoffatom austritt.

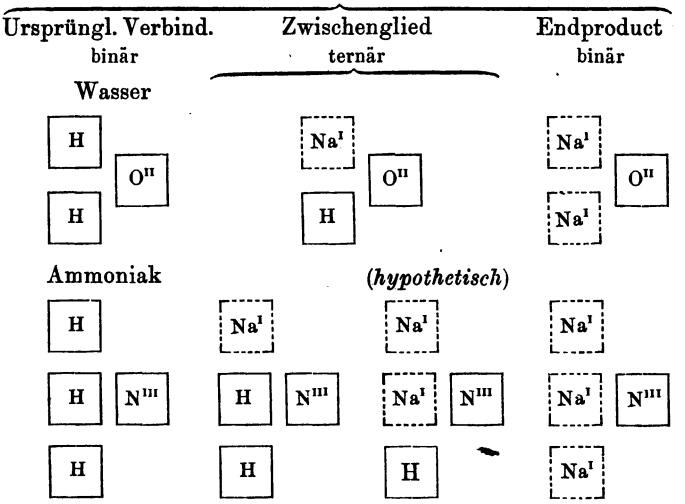
Aus dem Ammoniakmolecul endlich mit seinen 3 At. Wasserstoff können offenbar nach einander zuerst 1 Atom und alsdann 2 Atome entwickelt werden, ehe sich mit der Vollendung der Reaction der ganze Wasserstoffgehalt ausgeschieden hat.

Als wir die in Frage stehenden Versuche anstellten, hatten wir nur die Endproducte der Reactionen im Auge, die binären Verbindungen des Natriums beziehungsweise mit Chlor, mit Sauerstoff, mit Stickstoff, welche durch die vollkommene Entwasserstoffung der drei oft genannten Verbindungen entstehen; jetzt aber erfahren wir mit Interesse, dass sich diese

binären Endproducte der Zersetzung des Wassers und des Ammoniaks keineswegs unmittelbar erzeugen, sondern dass ihnen unter allen Umständen die Bildung ternärer Zwischenglieder vorausgeht.

In dem folgenden Diagramm sind diese Zwischenglieder zwischen den ursprünglichen Verbindungen und den Endproducten der Reaction eingeschaltet:

Fortschreitende Zersetzung des Wassers und des Ammoniaks durch Natrium.



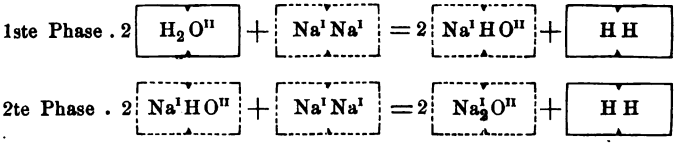

Die ternäre Verbindung, welche zwischen dem Wasser und dem Natriumoxid liegt, besteht, wie ein Blick auf das Diagramm zeigt, aus 1 Atom Natrium, 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff; sie lässt sich als Wasser betrachten, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Natrium vertreten ist. Sie ist der unter dem Namen Natronhydrat oder kaustisches Natron in den Künsten und Gewerben vielfach angewendete Handelsartikel. Das letzte Product der Einwirkung des Natriums auf das Wasser, das Natriumoxid, enthält keinen Wasserstoff mehr; es wird auch wohl im Sinne

älterer Anschauungen wasserfreies Natron genannt. In dem Natriumoxid ist nur noch eines der Elemente der Mutterverbindung, aus der es stammt, vorhanden, allein die Structur derselben hat sich unverändert erhalten. Was hier von dem Natrium bemerkt wurde, gilt natürlich, *mutatis mutandis* in gleicher Weise für die Einwirkung des Kaliums auf das Wasser.

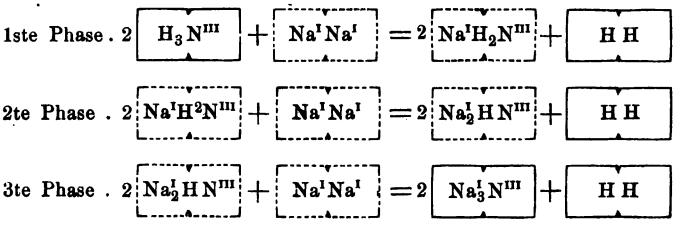
Während sich aus dem Wasser unter dem Einflusse des Natriums zwei Natrium-Derivate, ein ternäres und ein binäres bilden, können deren aus dem Ammoniak nicht weniger als drei entstehen, von denen die beiden zwischen den Endgliedern, dem Ammoniak und dem Natriumnitrid, liegenden ternäre Verbindungen sind.

In den folgenden Moleculargleichungen sind die Reactionen, welche diese Reihen von Verbindungen aus dem Wasser und dem Ammoniak erzeugen, in ihrer stufenweisen Entwickelung dargestellt; sie zeigen, wie mit der fortschreitenden Entwickelung von Wasserstoff die Verbindungen stets natriumreicher werden, bis zuletzt die Natrium-Verbindungen des Sauerstoffs und Stickstoffs zurückbleiben.

1. Fortschreitende Aufnahme des Natriums in das Wasser.



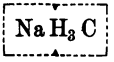

2. Fortschreitende Aufnahme des Natriums in das Ammoniak.



Diese Gleichungen enthüllen uns, wenn man will, den Mechanismus dieser Reactionen; wir sehen, wie die nacheinander eintretenden Metallatome die Stelle der Wasserstoffatome einnehmen, welche ausgetrieben werden, um, man könnte sagen, den Metallatomen Platz zu machen.

Es verdient in Beziehung auf die Einwirkung des Natriums auf das Wasser und das Ammoniak noch bemerkt zu werden, dass sich die verschiedenen Metallderivate keineswegs mit gleicher Leichtigkeit erzeugen. Sowohl bei dem Wasser als auch bei dem Ammoniak sind es ternäre Verbindungen, welche sich mit Vorliebe bilden, die binären Endproducte entstehen stets nur bei Einhaltung besonderer Bedingungen. Von den ternären Verbindungen der Ammoniak-Reihe ist bis jetzt nur die erste im reinen Zustande dargestellt worden.

Die vierte unserer typischen Wasserstoffverbindungen, das Grubengas, ist in seinem Verhalten zum Natrium bis jetzt kaum untersucht worden. Es ist gleichwohl eine ternäre Verbindung bekannt, welche man sich als aus dem Grubengase durch Eintreten eines Natriumatoms an die Stelle eines Wasserstoffatoms entstanden denken kann. Diese bis jetzt noch ganz unzureichend studirte Verbindung, das Natriummethyl



lässt sich nur schwierig und auf Umwegen erhalten, welche späterer Betrachtung vorbehalten bleiben müssen. Auch ist dieses sehr merkwürdigen Körpers hier nur deshalb gedacht worden, um zu zeigen, dass wir berechtigt sind, die Entdeckung einer Reihe von Natrium-Derivaten auch des Grubengases zu erwarten.

Die betrachteten Beispiele führen uns zu einer allgemeineren Auffassung der Substitutionsverbindungen, d. h. also von Körpern, gebildet (nicht selten in grossen Reihen), durch das Austreten eines oder mehrerer Atome der elementaren Bestandtheile einer Verbindung unter gleichzeiti-

ger Aufnahme der entsprechenden Anzahl von Atomen eines anderen Elementes. Und wir gelangen auf diese Weise zur Erkenntniss eines Principes, welches, in glücklicher Weise verwerthet, einer der mächtigsten Hebel für die Förderung der modernen Chemie geworden ist.

Zur weiteren Veranschaulichung dieses Principes wollen wir die Betrachtung von noch einigen anderen unserer frühesten Versuche wieder aufnehmen, um sie in der neu erschlossenen Richtung zu verfolgen; wir erhalten auf diese Weise weitere Beispiele ternärer Verbindungen, während uns gleichzeitig der Unterschied gemessener und, was man nennen könnte, conventioneller Molecule von Neuem vor Augen tritt.

Aus den ersten Stadien unserer chemischen Erfahrungen erinnern wir uns der wichtigen und ausgedehnten Anwendungen, welche wir von der mächtigen Anziehung des Chlors für den Wasserstoff machten. Unter geeigneten Bedingungen auf das Wasser, auf das Ammoniak, auf das Grubengas wirkend, entzog das Chlor diesen Verbindungen den Wasserstoff, es bildete sich Chlorwasserstoffsäure, während der Sauerstoff, der Stickstoff, der Kohlenstoff in Freiheit gesetzt wurden. (Vergl. S. 30, 36 u. 112.)

Für die Beantwortung der Fragen, welche uns damals beschäftigten, wäre es ganz ohne Zweck gewesen, darauf hinzuweisen, dass sich unter veränderten Bedingungen auch die Ergebnisse dieser Reactionen wesentlich anders gestalten können, und dass wir bei langsam gesteigerter Einwirkung eine Reihe von Erscheinungen beobachten, welche uns alsbald an die bei der Einwirkung des Natriums erworbenen Erfahrungen erinnern. Von dem neuen Gesichtspunkte aus betrachtet, welchen die eben jetzt an uns herantretenden Substitutions-Erscheinungen eröffnen, beanspruchen diese veränderten Reactionen plötzlich unser allerlebhaftestes Interesse.

Ohne uns in Einzelnheiten zu verlieren, deren Kenntnissnahme von dem eigentlichen Zwecke dieser Betrachtung abführen würde, mag zunächst bemerkt werden, dass sich bei

geeignet gewählten Bedingungen die Einwirkung des Chlors auf das Wasser, auf das Ammoniak, auf das Grubengas in der Weise leiten lässt, dass der Sauerstoff, der Stickstoff, der Kohlenstoff, nach der Ueberführung des mit ihnen verbunden gewesenen Wasserstoffs in Chlorwasserstoffsäure, statt sich abzuscheiden, mit dem Chlor in Verbindung tritt, und zwar genau mit der Anzahl von Chloratomen, welche der mit diesen Elementen ursprünglich verbundenen Anzahl von Wasserstoffatomen entspricht. Bei der Einwirkung des Chlors auf das Wasser verwandelt sich auf diese Weise

$$H_2O \quad \text{in} \quad Cl_2O,$$

bei der Einwirkung auf das Ammoniak

$$H_3N \quad \text{in} \quad Cl_3N,$$

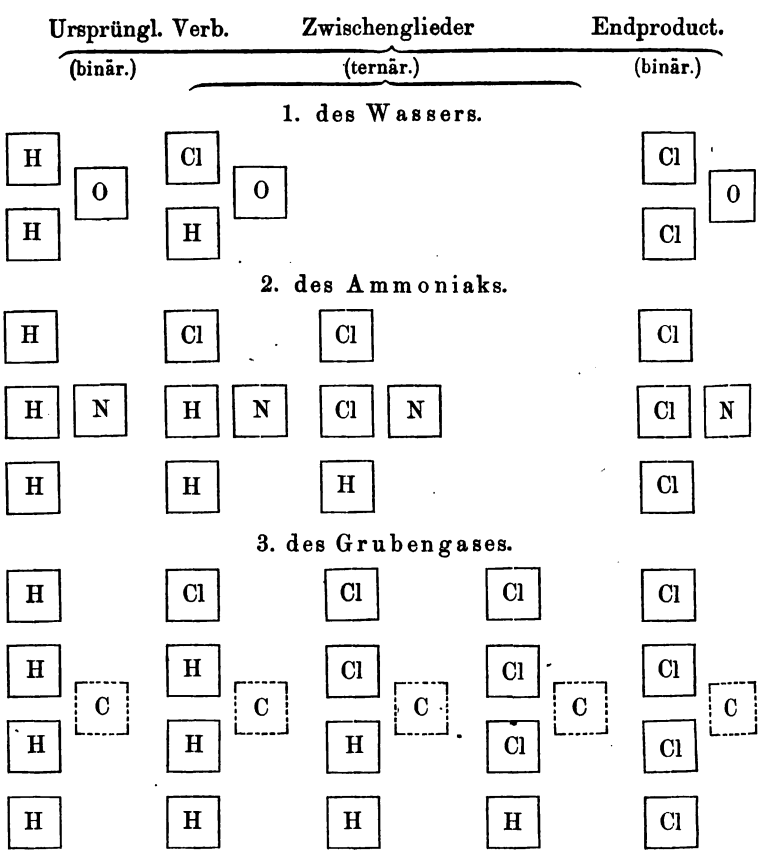
bei der Einwirkung auf das Grubengas endlich

$$H_4C \quad \text{in} \quad Cl_4C.$$

Wir sind in der That diesen, dem Wasser, dem Ammoniak, dem Grubengas entsprechenden Chlorverbindungen des Sauerstoffs, des Stickstoffs, des Kohlenstoffs bereits, obwohl nur flüchtig, näher getreten, als wir uns mit der Ermittelung der Atomgewichte der Elemente durch die Analyse und Volumgewichtsbestimmung ihrer flüchtigen Chlorverbindungen beschäftigten. (Vergl. S. 205.)

Ein Blick auf diese beiden Reihen binärer Verbindungen, von denen die zweite die den in der ersten verzeichneten Wasserstoffverbindungen entsprechenden Choride darstellt, zeigt uns, dass sich in jedem Falle zwischen die beiden zusammengehörenden Körper ein oder mehrere Zwischenglieder einschieben müssen. In dem folgenden Diagramm sind die Endglieder mit ihren Zwischengliedern graphisch dargestellt.

Fortschreitende Zersetzung des Wassers, des Ammoniaks und des Grubengases durch Chlor,



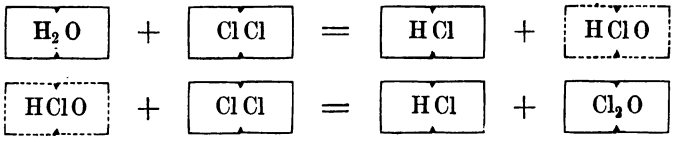

Zwischen Wasser und die ihm entsprechende Chlorverbindung, das Sauerstoffbichlorid, stellt sich, wie wir sehen, nur ein einziges ternäres Zwischenproduct; zwischen dem Ammoniak und der entsprechenden Chlorverbindung, dem Stickstofftrichlorid, finden wir deren zwei; zwischen dem Grubengas und seinem Chlorderivat, dem Kohlenstoffquadrichlorid, endlich

sind deren nicht weniger als drei. Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Zwischenglieder in der Ammoniakreihe, theilweise wohl ihrer gefährlichen explosiven Eigenschaften halber, bis jetzt im reinen Zustande nicht dargestellt worden sind, an ihrer Existenz aber füglich nicht gezweifelt werden kann. Alle übrigen in dem Diagramm verzeichneten Körper sind ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften nach wohlbekannte Verbindungen.

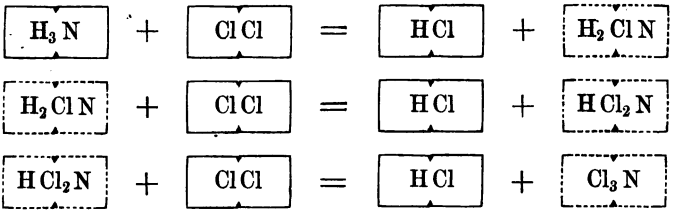
Die folgenden graphischen Gleichungen zeigen die stufenweise Bildung dieser Verbindungen in einer Reihe regelmässig aufeinander folgender Substitutionsprocesse.

## Bildung der Chlor-Substitute.

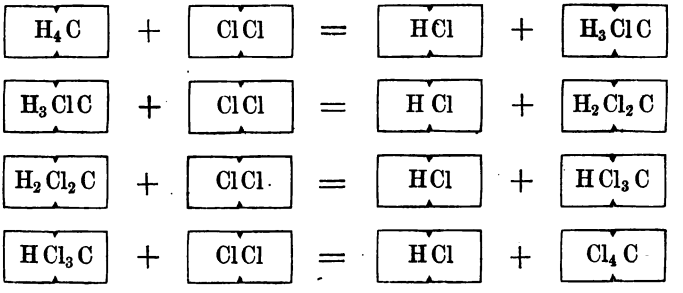
### 1. des Wassers.




### 2. des Ammoniaks.




### 3. des Grubengases.



Ein Blick auf dieses Diagramm lehrt uns aber nicht nur, wie sich diese Körper durch Eintreten von Chlor und Austreten von Wasserstoff, Atom für Atom, erzeugen, sondern enthüllt uns auch die eben so wichtige Thatsache, dass sich in sämmtlichen auf dem Wege der Substitution gebildeten Producten die der Mutterverbindung eigenthümliche Structur unverändert erhält.

Wir müssen hier auf die weitere Ausführung dieses Gegenstandes verzichten; es fehlt uns im Augenblick das nöthige Material, um die Substitutionserscheinungen in ihrem ganzen Umfange und ihrer ganzen Wichtigkeit zu würdigen, allein es braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden, welchen Vorschub die Erkenntniss des Substitutionsprincipes der Bewältigung der sonst fast unlösbar scheinenden Aufgabe leisten muss, die täglich mehr und mehr anschwellende Fluth von chemischen Verbindungen in ein System natürlicher Gruppen zu ordnen.

Aus den im Vorhergehenden gegebenen Beispielen erhellt, dass sich ein binäres Molecul in ein ternäres verwandeln kann, entweder durch Vereinigung mit einem zweiten binären Molecule (wie bei der Bildung des chlorwasserstoffsauren Ammoniaks), oder durch Aufnahme von einem Atom oder mehreren Atomen eines dritten Elementes, welche an die Stelle einer entsprechenden Anzahl ausscheidender Atome treten. In letzterem Falle zeigt es sich, dass die Summe der Atombindekräfte, welche mit den einrückenden Atomen dem Molecul zu Gute kommen, genau der Summe gleicht, welche ihm mit den austretenden Atomen verloren geht. In den angeführten Beispielen haben wir allerdings nur die einwerthigen Natrium- und Chloratome sich den einwerthigen Wasserstoffatomen substituiren sehen, allein wir werden später wahrnehmen, dass sich diese Regel in allen Fällen bewahrheitet, einerlei, ob die ein- und austretenden Atome ein-, zwei-, drei- oder vierwerthig sind, oder ob sie theilweise der einen, theilweise der anderen Classe angehören. — Es ist diese Erfahrung eine der wichtigsten Errungenschaften der

modernen chemischen Forschung, deren ganze Tragweite sich uns jedoch erst im weiteren Verlaufe unserer Studien erschliessen kann.

Es giebt indessen ausser den beiden genannten noch einen anderen Weg, auf welchem ein binäres Molecul in ein ternäres übergehen kann, nämlich durch einfache Anlagerung eines oder mehrerer Atome eines dritten Elementes an ein Molecul, ohne dass letzteres eines seiner eigenen Atome verlöre.

Sauerstoffatome werden auf diese Weise von allen unseren typischen Wasserstoffverbindungen und ihren Analogen aufgenommen. Die Chlorwasserstoffsäure, die an der Spitze der ersten Gruppe stehende typische Verbindung, besitzt diese Fähigkeit in besonders hohem Grade. Ihr Molecul (HCl) vereinigt sich mit 1, 2, 3 oder 4 Atomen Sauerstoff; es entsteht eine Reihe von vier wohlcharakterisirten ternären Verbindungen, welche man als Oxide der Chlorwasserstoffsäure ansprechen könnte, und deren Zusammensetzung in der folgenden Reihe von Formeln gegeben ist:

Oxide des Chlorwasserstoffs:

$HClO$, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$.

Auch die der Chlorwasserstoffsäure zur Seite stehenden Wasserstoffsäuren des Broms und des Jods besitzen diese Fähigkeit, jedoch in minder hervortretender Weise.

Diese Anziehung für den Sauerstoff geht auch den Wasserstoffverbindungen unserer zweiten Gruppe nicht ab, obwohl sie hier weniger bei dem an der Spitze der Gruppe stehenden Körper, dem Wasser, als bei den letzterem untergeordneten Gliedern hervortritt.

Aus dem Wassermolecul ($H_2O$) entsteht durch Anlagerung von Sauerstoff nur eine einzige Verbindung, das Wasserstoffsuperoxyd ($H_2OO$), welches indessen nicht leicht darzustellen und überdies eine wenig beständige Verbindung ist. Allein die Analogen des Wassers, die Wasserstoffverbindungen des Schwefels und Selens, bilden eine jede zwei wohlbekannte Verbindungen, welche durch Anlagerung von 3 und 4 Atomen Sauerstoff an die Molecule des Schwefel- und Selen-

wasserstoffs entstehen. Vielleicht existiren auch noch Verbindungen mit 1 und 2 Atomen Sauerstoff, welche uns der Fortschritt der chemischen Entdeckung eines Tages enthüllen könnte, so dass wir die Reihe der Verbindungen in folgenden Formeln wiederzugeben hätten:

Oxide des Schwefelwasserstoffs

$H_2SO$ (?), $H_2SO_2$ (?), $H_2SO_3$, $H_2SO_4$.

Die ersten Formeln bezeichnen die noch hypothetischen Glieder der Reihe. Die beiden letzteren, andererseits, stellen zwei für Theorie und Praxis gleich wichtige Verbindungen dar, die schweflige Säure und die Schwefelsäure, mit denen wir uns in der Folge ausführlich beschäftigen müssen.

Wenn wir in ähnlichem Sinne die dritte Gruppe unserer Wasserstoffverbindungen betrachten, so zeigt es sich, dass ihre verschiedenen Glieder eine sehr ungleiche Anziehung für den Sauerstoff besitzen. In der That ist es erst in allerjüngster Zeit gelungen, den Prototypen derselben, das Ammoniak ($H_3N$), mit Sauerstoff zu vereinigen, und zwar bis jetzt auch nur in einem einzigen Verhältniss. Dagegen ist der dem Ammoniak analoge Phosphorwasserstoff durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit der sich sein Molecul ($H_3P$) mit 2, 3 und 4 Atomen Sauerstoff zu wohlcharakterisirten Verbindungen vereinigt, so dass nur noch eine Sauerstoffverbindung, die erste, zu entdecken bleibt, um die Reihe derselben vollständig zu machen:

Oxide des Phosphorwasserstoffs

$H_3PO$ (?), $H_3PO_2$, $H_3PO_3$, $H_3PO_4$.

Unsere vierte und letzte Gruppe, welche sich an das Grubengas anlegt, hat bis jetzt nur eine einzige ternäre Sauerstoffverbindung geliefert. Es ist dies der aus dem Grubengas selbst hervorgehende Körper

$H_4CO$,

der uns später unter dem Namen Methylalkohol bekannt werden wird und dessen merkwürdige Eigenschaften und mannigfaltige Umwandlungen uns für die Abwesenheit anderer ternärer Sauerstoffverbindungen in der Grubengasgruppe reich-

lich schadlos halten werden. Durch den Methylalkohol, wie durch ein weit geöffnetes Thor, dringen wir nämlich in eine neue Provinz ein, die reichste und schönste des Gebietes, durch welches uns unser Weg später führen wird.

Auf diesem Wege sind wir jedoch an einer Stelle angelangt, an welcher wir unsere gemeinschaftliche Wanderung, für einige Zeit wenigstens, unterbrechen dürfen. Die Gränzen dieser kurzen Einleitung sind erreicht, der Zweck, soweit die Verwirklichung desselben unter den gegebenen Bedingungen möglich war, erfüllt. Allein, ehe wir uns trennen, wollen wir, wie Wanderer zu thun pflegen, einen Augenblick anhalten, um von der gewonnenen Anhöhe herab auf den durchmessenen Weg zurückzuschauen. In anderen Worten: wir wollen es versuchen, durch nochmalige kurze Aufzählung die wichtigsten Thatsachen, welche der Versuch uns vorführte, und die Grundwahrheiten, welche wir aus der Betrachtung dieser Thatsachen erschlossen, dem Gedächtniss für alle Zeiten einzuprägen.

Als Ausgangspunkt unserer Forschung wählten wir das Wasser, dessen zusammengesetzte Natur sich uns in einem der einfachsten und schönsten Versuche enthüllte.

Eine Kaliumkugel sahen wir bei der Berührung mit Wasser erglühen und ein brennbares Gas, den Wasserstoff, daraus entwickeln. Dieses Gas erwies sich als der leichteste aller Körper, und wir wählten es sofort bei Vergleichung der Volumgewichte gasförmiger Körper im Allgemeinen als Einheit.

Diesen Wasserstoff gelang es uns nun durch dasselbe einfache Mittel aus zwei anderen, im reinen Zustande gasförmigen Körpern zu entbinden, aus der Salzsäure und aus dem Ammoniak, welche, obwohl minder allgemein bekannt, gleichwohl in den Künsten und Gewerben die ausgedehnteste Anwendung finden.

Eingehendere Betrachtung dieser drei Wasserstoffquellen lehrte uns alsdann drei weitere Gase, das Chlor, den Sauerstoff, den Stickstoff kennen, welche, beziehungsweise, in der

Salzsäure, in dem Wasser, in dem Ammoniak mit dem Wasserstoff vereinigt sind.

Das Studium des Chlors, des Sauerstoffs, des Stickstoffs zeigte uns in dem ersten das kräftigste aller chemischen Agentien, in dem zweiten das kaum minder energische Princip der Verbrennung, in dem dritten endlich einen Körper, der in seinen Anziehungen den eigentlichsten Gegensatz zu den beiden anderen bildet.

Die analytisch bewerkstelligte Spaltung der Salzsäure, des Wassers und des Ammoniaks hatte uns den Wasserstoff und beziehungsweise das Chlor, den Sauerstoff und den Stickstoff, als Bestandtheile der drei vielgenannten Körper kennen gelehrt, die synthetische Rückbildung dieser Körper, soweit sich dieselbe ausführen liess, sowie das Ergebniss directer Wägung zeigte uns, dass Wasserstoff und Chlor, Wasserstoff und Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff beziehungsweise ihre einzigen Bestandtheile sind.

Aus der Betrachtung dieser auf engumgränztem Gebiete gesammelten Thatsachen entwickelte sich in ungezwungener Weise die Idee des Elementes im Gegensatze zur Verbindung; und der Wasserstoff, das Chlor, der Sauerstoff und der Stickstoff, als Beispiele elementarer oder einfacher Körper, die Salzsäure, das Wasser, das Ammoniak, als Vertreter der Verbindungen oder zusammengesetzten Körper, gewannen, von diesem neuen Gesichtspunkte aus betrachtet, ein erhöhtes Interesse.

Bei fortgesetztem Studium dieser Verbindungen erfuhren wir zunächst das Verhältniss, dem Volum und Gewicht nach, in welchem die elementaren Bestandtheile in den Verbindungen enthalten sind.

Mit der Volumeinheit des Chlors, des Sauerstoffs, des Stickstoffs, beziehungsweise durch die Gewichte 35,5, 16 und 14 ausgedrückt, sahen wir den Wasserstoff dem Volum- und Gewichte nach sich vereinigen in dem Verhältniss von 1 mit dem ersten, von 2 mit dem zweiten und von 3 mit dem dritten Gase.

Trotz der Ungleichheit in der Zahl der Volumeinheiten der gasförmigen Bestandtheile, welche bei Bildung dieser Verbindungen zusammentreten, fanden wir das Volum der gebildeten Verbindungen im gasförmigen Zustande vollkommen gleich, in jedem Fall den Raum von 2 Volumeinheiten erfüllend, und wir lernten auf diese Weise, dass die Verdichtung der Elemente in diesen drei Verbindungen gleichen Schritt hält mit der Anzahl der zusammengetretenen Volumeinheiten der elementaren Bestandtheile.

Mit der Erkenntniss dieser Verhältnisse hatte unsere experimentale Erforschung der Chlorwasserstoffsäure, des Wassers und Ammoniaks ihre Gränze erreicht, allein der Werth der erworbenen Thatsachen ward schliesslich noch durch den Umstand gesteigert, dass sich die drei oft genannten Körper als scharf gezeichnete Structurmodelle chemischer Verbindungen im Allgemeinen, dass sich das Chlor, der Sauerstoff, der Stickstoff als die Prototypen dreier Gruppen von mit ähnlichen Eigenschaften begabten Elementen erwiesen.

Der Chlorwasserstoffsäure, dem Wasser und dem Ammoniak schloss sich bald noch eine vierte typische Wasserstoffverbindung an. In dem Kohlenstoff trat uns das erste nicht flüchtige Element entgegen, mit dessen Wasserstoffverbindung, dem Grubengas, die Reihe unserer typischen Wasserstoffverbindungen zum Schlusse kam. In gleichem Productvolum (der doppelten Volumeinheit), hatten wir die drei typischen gasförmigen Elemente beziehungsweise mit 1, 2 und 3 Vol. Wasserstoff vereint gesehen. In dem Productvolum des Grubengases endlich fanden wir den nicht flüchtigen Kohlenstoff mit 4 Vol. Wasserstoff verbunden.

Daher denn diese etwas gesonderte Einreihung des Grubengases in die Gruppe unserer typischen Verbindungen, in der wir sowohl seiner aus der Nichtflüchtigkeit des Kohlenstoffs entspringenden Verschiedenheit des Charakters Rechnung tragen, als auch seine nahen Beziehungen zu den drei anderen Wasserstoffverbindungen anerkennen, welche sich in der stetigen Zunahme des Wasserstoffs in den vier Verbindungen,

und auch in dem stetig wachsenden Verdichtungsverhältniss der in ihnen enthaltenen Elemente aussprechen.

Der Erkenntniss der typischen Elemente und ihrer typischen Wasserstoffverbindungen folgte naturgemäss das Studium anderer, diesen Typen sich unterordnender Elemente und Verbindungen. Wir lernten auf diese Weise das Brom und das Jod als Analoge des Chlors, und die Wasserstoffverbindungen derselben als Analoge der Chlorwasserstoffsäure kennen. Zu dem Sauerstoff und seiner Wasserstoffverbindung, dem Wasser, gesellten wir in ähnlicher Weise den Schwefel und das Selen mit ihren Wasserstoffverbindungen. Dem Stickstoff und seiner Wasserstoffverbindung, dem Ammoniak, schlossen sich der Phosphor und das Arsen mit dem Phosphor- und Arsenwasserstoff an. In eine Reihe mit dem Kohlenstoff endlich stellten wir das Silicium und das Titan, und für die noch nicht endgültig untersuchte Verbindung des Siliciums mit dem Wasserstoff liessen wir die bei dem Grubengas wahrgenommenen Structurverhältnisse gelten.

In diesen vier Gruppen typischer Elemente und typischer Verbindungen glaubten wir den Keim einer grossartigen Auffassung, einer natürlichen Classification der Körper in Gattungen zu erkennen, jede Gattung, bei aller Freiheit der individuellen Bildung einzelner Glieder, durch bestimmt ausgesprochene Charaktere unverkennbar gezeichnet.

Im Laufe dieser experimentalen Forschungen gestalteten sich unsere ersten Anschauungen des Wesens chemischer Erscheinungen, erschloss sich uns allmählig die Bedeutung des Namens unserer Wissenschaft. Wir wurden mit den Erfahrungen vertraut, nach denen sich die Gebilde der uns umgebenden Natur als von elementarer oder zusammengesetzter Art erwiesen; mit den Merkmalen, welche chemische Verbindungen von mechanischen Mischungen unterscheiden; wir lernten die Verhältnisse kennen, in denen sich, dem Volum und Gewicht nach, die Elemente miteinander vereinigen, und endlich die Unveränderlichkeit, welche diese Verbindungsverhältnisse charakterisirt.

Indem sich auf diese Weise unsere Kenntniss des Gesetzmässigen in den chemischen Erscheinungen nach allen Richtungen hin erweiterte, hatten wir reichliche Gelegenheit, uns mit der Zusammenstellung der chemischen Apparate zu beschäftigen, denen wir diese Errungenschaften verdanken, und in ihrer Handhabung Uebung und einige Fertigkeit zu gewinnen. Das Entwicklen, das Trocknen, das Sammeln, das Messen von Gasen, nahm unsere Aufmerksamkeit ganz besonders in Anspruch und die Erinnerung, wie grossen Einfluss Veränderung des Drucks und der Temperatur auf das Volum der Gase ausübt, wurde bei allen diesen Operationen aufgefrischt.

Bei unseren analytischen sowohl, als synthetischen Versuchen fanden wir uns häufig veranlasst, neben den eigentlichen, der Materie innewohnenden chemischen Kräften, die Mitwirkung der Elektricität, des Lichts, der Wärme zur Einleitung oder Vollendung gewisser Reactionen in Anspruch zu nehmen und wir wurden alsdann nicht selten Zeugen der bemerkenswerthen Erscheinungen, welche viele dieser Processe bezeichnen. Kaum bemerkbare Licht- und Wärmeeffecte sahen wir in einzelnen Fällen bis zu explosionsartigen Wirkungen gesteigert. Die Mittel zur Erweckung physikalischer Kräfte, der Elektricität z. B., und ihrer Dienstbarmachung für die Zwecke des Studiums chemischer Erscheinungen beanspruchten ebenfalls, obwohl nur vorübergehend, unser Interesse.

Auf die eingehende Betrachtung der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen mussten wir verzichten; selbst die allgemeineren Durchblicke, welche sich von Zeit zu Zeit vor unseren Augen eröffneten, durften wir nicht weiter, als es für die Zwecke unserer Forschung unumgänglich nöthig war, verfolgen.

Mehr als einmal fühlten wir uns versucht, in die Seitenpfade einzubiegen, welche verführerisch, aber vom Ziele ablenkend, sich nach allen Richtungen hin von unserem Wege abzweigten; so locken den Kletterer, der nach dem Gipfel des

Baumes strebt, fruchtbeladene Aeste, welche er entschlossen ist hinter sich zu lassen.

Aber nur selten schenkten wir dieser Versuchung Gehör; denn obwohl wir die am Wege stehende Blume nicht verschmähten, durften wir doch unser eigentliches Ziel nicht aus dem Auge verlieren.

In diesem Sinne, und um aus dem absichtlich engegezogenen Kreise unserer Forschung nicht herauszutreten, betrachteten wir zunächst in ihrem Verhalten zu einander die Elemente, welche wir bis dahin nur in ihren Beziehungen zu dem Wasserstoff kennen gelernt hatten; und indem wir wieder aus den mannigfaltigen Fällen, welche hier möglich sind, einen einzigen herausgriffen, lenkte sich unsere Aufmerksamkeit der Einwirkung des Sauerstoffs auf den Stickstoff zu. In der Betrachtung des Verhaltens dieser beiden Körper zu einander erschloss sich uns ein neues Gebiet, denn während wir früher zwei Elemente in nur einem Verhältniss hatten zusammentreten sehen, wurden wir jetzt mit den verschiedenen Gliedern der Stickstoffsauerstoffreihe bekannt, welche uns zum ersten Male das umfassende Gesetz der Verbindung in multiplen Verhältnissen vorführte.

In dem Maasse, als unser Gesichtskreis sich erweiterte und Thatsache an Thatsache sich reihte, fühlten wir das Bedürfniss, den gewonnenen Erfahrungen einen bündigeren und deshalb eindringlicheren Ausdruck zu leihen, als ihn die gewöhnliche Sprache gewährt; es galt gleichzeitig und in graphischer Weise ganze Reihen von Erscheinungen zur Anschauung zu bringen, die man sonst nur schwierig in ihrem gegenseitigen Zusammenhange und in ihrer Abhängigkeit von allgemeinen Gesetzen erkannt haben würde.

Zu dem Ende fanden wir uns veranlasst, unsere Gasvolume durch Quadrate auszudrücken, in denen wir die Anfangsbuchstaben der Namen und die Volumgewichte der Elemente verzeichneten, welche sie darstellen sollten. So gestaltete sich die Grundlage einer symbolischen Zeichensprache, welche wir im weiteren Verlaufe unserer Studien gleichzeitig

bereichern und vereinfachen durften, indem wir sie einerseits jeder neuen Thatsache, mit der wir vertraut wurden, alsbald anpassten, andererseits mancher Formen entkleideten, welche, obwohl ganz angemessen für die Zwecke des Unterrichts, doch für den lebendigen chemischen Verkehr zu schwerfällig erscheinen würden.

Damit sich den erkannten Volum- und Gewichtsbeziehungen, welche bisher rein abstract geblieben waren, eine concrete Bedeutung unterlege, hatten wir ein bestimmtes Maass und Gewichtssysteme zu wählen, dem wir Gewichts- und Volumeinheiten für unsere Zwecke entnehmen konnten.

Unsere Wahl fiel, wie dies nicht anders sein konnte, auf das schöne metrische Maass- und Gewichtssystem der Franzosen, bei dessen Betrachtung wir uns mit einiger Vorliebe und vielleicht etwas länger aufhielten, als es für unsere Zwecke unbedingt nothwendig gewesen wäre. Allein dieses System lieferte uns das Gramm, in dem fortan alle unsere Gewichtsbestimmungen Ausdruck fanden, es lieferte uns das Liter, welches wir sofort als Einheit aller Volumbestimmungen wählten, und wir blicken deshalb ohne Unmuth auf diese kleine Abschweifung von unserem Wege zurück.

Diesen dem metrischen System entnommenen Maasseinheiten wagten wir für die besonderen Zwecke unserer Betrachtung noch eine weitere Gewichtseinheit hinzuzufügen. Der leichte Uebergang von Gewicht zu Volum und von Volum zu Gewicht, welcher das metrische Maasssystem auszeichnet, gilt nur für starre und flüssige Körper, deren Volumgewicht wir auf das des Wassers als Einheit beziehen.

Um einen ähnlichen Uebergang auch für Körper im gasförmigen Zustande, denen ja unser Interesse fast ausschliesslich zugewendet war, zu ermöglichen, entschlossen wir uns, das Gewicht eines Liters Wasserstoff, unseres Normalelementes, auf welches wir die Volumgewichte aller Gase bezogen, zur Einheit für die absoluten Gewichte concreter Gasvolume zu erheben. Dem Gewichte eines Liters Wasserstoff unter den Normalbedingungen des Drucks und der Temperatur

(0,0896 Gramm) gaben wir den Namen Krith, und alsbald bezeichneten uns die Volumgewichte der Gase und Dämpfe, in Krithen gelesen, die absoluten Gewichte eines Liters derselben, unter normalen Druck und Temperaturbedingungen gemessen.

Mit dem Einflechten concreter Werthe in die die Elemente und Verbindungen darstellenden Formeln erlangte unsere symbolische Sprache eine ungleich höhere Wichtigkeit, indem sie als Mittel der Erforschung beobachteter Erscheinungen an Schärfe, als Mittel der Darstellung erforschter Beobachtungen, an Eindringlichkeit gewann.

So vorbereitet wagten wir uns auf speculatives Gebiet. Wir versuchten die Deutung der beobachteten Erscheinungen. Eine hypothetische Auffassung der Materie versprach uns Aufschluss über die merkwürdigen Volum- und Gewichtsverhältnisse, in denen sich die chemischen Reactionen vollenden. Was ist Materie? Aus welchen Theilen besteht sie? Was bedingt den starren, den flüssigen, den gasförmigen Zustand derselben? Wie insbesondere ist die Construction der Gase aufzufassen? Dies waren die Fragen, welche uns nacheinander beschäftigten.

Indem wir die Lösung dieser Fragen anstrebten, wurden wir zur Annahme einer dreifachen Theilbarkeit — molarer, molecularer und atomistischer — der Materie geführt, wobei wir die Beantwortung der Frage, ob die Materie bis ins Unendliche theilbar sei, unentschieden liessen. Beim Studium der Gase insbesondere konnten wir nicht umhin, die ihnen beiwohnende elastische Kraft in gewisser, obwohl noch nicht näher ermittelter Weise mit der Wärme in Beziehung zu bringen. Der Wärme, welche wir beim Uebergange des starren Eises in flüssiges Wasser und des flüssigen Wassers in gasförmiges Wasser latent werden sahen, schrieben wir naturgemäss die elastischen Eigenschaften des Wassergases zu. Und indem wir fanden, dass diese elastischen Eigenschaften bei allen Gasen, ob einfache, ob zusammengesetzte, durch Veränderungen des Drucks und der Temperatur in ganz ähnlicher Weise afficirt wurden, mit andern Worten, dass

sich die verschiedensten Gase unter solchen Veränderungen ganz ähnlich verhalten, so lag schliesslich die Folgerung nahe, für alle diese Körper eine ähnliche Construction gelten zu lassen, alle diese Körper als aus Moleculen bestehend zu betrachten, von denen in gleichen Volumen eine gleiche Anzahl vorhanden ist, welche mithin, ob einfach, ob zusammengesetzt, dieselbe Grösse besitzen müssen.

In dem Lichte dieser Auffassung gewann unsere symbolische Sprache eine neue Bedeutung. Die Quadrate hörten auf einfache Volume und Volumgewichte darzustellen und wurden uns zu Sinnbildern der Atome und Molecule, deren Bewegung in mannigfaltigen Processen der Verbindung und Zersetzung unsere Phantasie fast zu folgen glaubte. In den Formeln, die wir den neuen Anschauungen mit vollendeter Biegsamkeit sich anschmiegen sahen, spiegelten sich fortan, Bild um Bild, alle Ergebnisse, zu denen uns die weitere Entwicklung unserer Betrachtungen über die Natur der Materie führte. Die zweiatomige Structur der Molecule der typischen Elemente, die mehratomige und selbst einatomige Structur anderer Elementarmolecule, die verschiedene Werthigkeit der Atome, die Unterschiede einwerthiger, zweiwerthiger, drei- und vierwerthiger Atome, und die Beziehung zwischen Atomgewichten und Aequivalentgewichten fanden in unseren Formeln, geeignet geschrieben, den befriedigendsten Ausdruck.

Im Besitz so wichtiger, aus dem Studium der binären Verbindungen gewonnener Aufschlüsse, verweilten wir einen Augenblick bei der Betrachtung von Verbindungen höherer Ordnung, von ternären, quaternären, quinären Verbindungen; wir sahen dieselben sich aus den binären entwickeln durch Anlagerung von Molecul an Molecul, durch das Eintreten von Atomen an die Stelle anderer Atome, endlich durch das einfache Anlegen von Atomen an bereits fertige binäre Molecule.

Beispiele ternärer Verbindungen, nach einem jedem der drei genannten Bildungsprocesse entstanden, sind erst heute noch an uns vorübergegangen, als wir die Körper, an denen

sich unsere ersten chemischen Vorstellungen entwickelten, nochmals von dem neu gewonnenen Standpunkte aus betrachteten. Bei den einzelnen so gebildeten Producten durften wir nicht mehr verweilen, allein wir versäumten nicht, die Charakterzüge der Gruppen zu sammeln und, soweit dies bei so beschränktem Material möglich, in anschaulichem Bilde zu vereinen. Die Abnahme der Stabilität, welche manchen dieser Molecule höherer Ordnung eigen ist, — ihre Neigung, zumal unter dem Einflusse der Wärme, sich in einfachere Molecule zu spalten, — die Erscheinungen, welche wir in dem Worte „Dissociation" zusammenfassten, — die stufenweise Entwicklung der aus binärer Verbindung durch Eintritt eines dritten Elementes entstehenden ternären Körper in Reihen und der Abschluss dieser Reihen mit einer binären Verbindung des eingetretenen Elementes, — die Analogie der Structurverhältnisse in den beiden binären Endgliedern der Reihe und die Erhaltung dieses Structurtypus in sämmtlichen ternären Zwischengliedern — alle diese Erfahrungen zogen in raschem Fluge an uns vorüber. Allein wir strebten bereits unaufhaltsam unserem Ziele entgegen und es waren nur noch wenige leuchtende Punkte, welche unser Interesse auf Augenblicke zu fesseln vermochten. Der Methylalkohol, dessen Umrisse noch ganz zuletzt am Horizonte sichtbar wurden, lag schon jenseits der Gränze des Gebietes, auf welches sich für diesmal unsere Forschung zu beschränken hatte.

Ist nun, so fragt sich der Verfasser, der Streifzug in so enger Umgränzung eine nützliche Vorschule gewesen, für die Erforschung des unermesslichen Reiches der chemischen Erscheinungen?

Es führen der Wege viele in ein unbekanntes Land und die langgestreckte Gränze kann an zahllosen Punkten überschritten werden. Allein nicht alle Strassen sind gleichgebahnt, nicht alle Uebergänge mit derselben Leichtigkeit zu bewerkstelligen. Von dem Führer, der uns begleitet, erwarten wir, dass er uns kurze und sichere Wege zeige, auf denen wir nebenbei des Anziehenden sehen, des Nützlichen

lernen. Hat sich nun der Verfasser dieser Einleitung als ein solcher weges- und landeskundiger Führer erwiesen? Wer anders könnte diese Frage beantworten, als derjenige, welcher sich seiner Führung anvertraut hat? Ist ihm auf dem flüchtigen Zuge durch das schmale Gränzgebiet der Wunsch aufgestiegen, in die weiterliegenden Lande tiefer und tiefer einzudringen, hat die am Wege bereits gesammelte Erfahrung das Vertrauen in ihm befestigt, dass er auf der betretenen Bahn dem Ziele näher komme, so ist der Zweck der kurzen gemeinschaftlichen Wanderung erreicht.

RETURN TO the circulation desk of any
University of California Library
or to the
NORTHERN REGIONAL LIBRARY FACILITY
Bldg. 400, Richmond Field Station
University of California
Richmond, CA 94804-4698

ALL BOOKS MAY BE RECALLED AFTER 7 DAYS
2-month loans may be renewed by calling
(415) 642-6233
1-year loans may be recharged by bringing books
to NRLF
Renewals and recharges may be made 4 days
prior to due date

DUE AS STAMPED BELOW

DEC 25 1988

YB 17066